

Первый семестр.

1.1. Галогены

1.1.1. Хлоргидрат. Исследование равновесия хлор - вода.

1.Получение хлоргидрата.

Для получения хлоргидрата необходимо насыщать очищенным (от хлороводорода) хлором охлажденную $\sim 0^\circ\text{C}$ дистиллированную воду. Хлоргидрат желто-зеленых неограниченных кристаллов (в основном в виде пены над водой). Насыщение проводить **под тягой**. Хлор можно получать при взаимодействии перманганата калия с соляной кислотой (перманганат необходимо предварительно тщательно растереть в ступке, пересыпав в колбу увлажнить водой) аналогично [6] с. 77. Для очистки хлора от аэрозолей поместить в выходную трубку колбы Вюрца неплотный ватный тампон, для очистки от хлороводорода обе промывалки заполнить водой. Сушить хлор в данном случае не нужно. Выходное отверстие сосуда, в котором проводится насыщение (пробирка, колба) уплотнить ватным тампоном.

Полученной взеси довести до комнатной температуры (можно в водяной бане). Образовавшийся раствор хлора можно использовать для дальнейшей работы. **Концентрированный раствор из-под тяги не выносить.**

Дальнейшую работу можно выполнять аналогично работе 1.1.2.

1.1.2. Получение брома . Равновесие бром - вода.

1. Получение брома.

2. Определение константы равновесия бром - вода (определение растворимости брома в воде).

3. Температурная зависимость константы равновесия.

4. Концентрационная зависимость. Добавление (связывание) одноименного иона (бромид-иона).

5. Определение pH-зависимости окислительно-восстановительного потенциала.

1. Получение брома.

Получение брома можно проводить аналогично [6] стр.80, заменив реактивы. Для синтеза лучше использовать бромид калия, в качестве окислителя - дихромат калия в сернокислой среде. После отгонки брома необходимо проверить (индикаторной бумажкой) кислотность отогнанной воды.

2. Определение константы равновесия бром - вода (определение растворимости брома в воде).

Для выполнения работы необходимо приготовить свежую бромную воду. В колбу с дистиллированной водой добавить полученный бром в небольшом избытке по отношению к насыщенному раствору при комнатной температуре (растворимость брома в воде при комнатной температуре - ?), закрыть колбу притертой пробкой, перемешать и оставить на ночь (лучше оставлять в темном месте).

Для определения концентрации полученного раствора необходимо **под тягой** (!) отобрать аликвоту бромной воды (объем аликвоты можно рассчитать, исходя из концентрации тиосульфата натрия) и перенести в колбу для титрования, в которую предварительно был налит раствор иодида калия, взятый в трехкратном избытке. Полученный раствор оттитровать стандартным раствором тиосульфата натрия, добавляя раствор крахмала в точке эквивалентности.

Из исходной бромной воды, отбирая различные объемы мерной пипеткой и перенося в мерные колбы, можно получить растворы брома разной концентрации. Измеряя значения pH растворов, можно получить величины констант равновесия диспропорционирования брома в воде при разных значениях концентрации брома в воде (необходимо учитывать значения констант диссоциации продуктов диспропорционирования брома).

3. Температурная зависимость константы равновесия.

Для определения температурной зависимости константы равновесия выбирается один из растворов используемой серии (выбор определяется по значениям pH растворов, определенных в предыдущих измерениях) и проводят измерения pH раствора в зависимости от температуры, охлаждая стакан с раствором в кристаллизаторе со льдом (и водой). При измерениях pH не забывайте вводить поправку на температуру измеряемого раствора. Для подтверждения установления равновесия измерения лучше провести как в режиме охлаждения, так и нагрева. Из полученных данных рассчитываются значения констант равновесия, а по ним определяется значение энтальпии процесса диспропорционирования.

4. Концентрационная зависимость. Добавление (связывание) одноименного иона.

Для проведения этой серии измерений удобнее воспользоваться раствором максимальной концентрации бромной воды в случае добавления раствора бромида калия и средней концентрации при добавлении раствора нитрата серебра. К известному количеству (определенному объему) бромной воды добавляется определенный объем раствора бромида калия (нитрата серебра) после перемешивания (установления равновесия) измеряется значение pH раствора, до тех пор, пока оно не будет оставаться практически постоянным при добавлении очередной порции раствора. Из полученных данных можно определить показатель степени бромид-иона в константе равновесия (заранее оцените необходимость использования произведения растворимости бромида серебра в расчетах, возможность выпадения осадка бромата серебра).

5. Определение pH -зависимости окислительно-восстановительного потенциала.

Графитовый электрод присоединяется к переходному мостику pH -метра в гнездо с маркировкой "пл", измерения значения потенциала проводят в положении переключателя "пл", а измерения pH в положении "ст" (для pH -

метра рН-340). Переключатель рода работы в положении "+mV" или "-mV". Значение потенциала хлорсеребряного электрода, относительно которого проводятся измерения составляет +0,222 в. Варьируя рН, добавлением по каплям раствора щелочи или кислоты, определяется зависимость потенциала системы от концентрации водородных ионов в растворе. Полученные данные удобнее всего обрабатывать графически. Рассчитайте исходя из полученных данных стандартные электродные потенциалы пар: бром — бромид-ион; бромид-ион — бромат-ион. Сравните полученные значения со справочными данными. Как из полученных данных определить какому равновесию бромат — бромид или гипобромид — бромид соответствуют полученные экспериментальные значения? Будут ли отличаться результаты в эксперименте при более низкой температуре?

Аналогичную работу можно выполнить, используя вместо бромной воды хлорную воду (свежеполученную, например, в синтезе хлоргидрата).

1.1.3. Получение хлората калия.

1. Получение бертолетовой соли. [6] с. 87.

Способ 1. (Опыт проводить под тягой, надеть очки!) Налить в стакан 15 — 20 мл 50%-го раствора гидроксида калия, нагреть его до 70—80 °С и пропустить ток хлора, свободного от хлорида водорода. К выходному отверстию газоотводной трубки присоединить маленькую воронку, широкая часть которой должна слегка прикасаться к нагретому раствору гидроксида калия. Следить за тем, чтобы отверстие газоотводной трубки не забивалось получающимися солями. Хлорирование прекратить через 30 мин. Написать уравнение реакции. Как убедиться, что реакция завершилась? Выделившиеся кристаллы отфильтровать на воронке с фильтрующим дном, а затем перекристаллизовать соль из минимального количества горячей воды. Рассмотреть форму кристаллов под микроскопом. Как доказать, что полученная вещество является бертолетовой солью?

Можно попробовать получать бертолетову соль пропусканием в раствор смеси карбонатов натрия и калия (в мольном соотношении 5 : 1) газообразного хлора при нагревании раствора (выше 60 °С). Концентрацию раствора можно подобрать так, чтобы из него кристаллизовался только хлорат калия, а хлорид натрия оставался в растворе.

Способ 2. Получение хлората калия из хлорной извести.

В 200-300 мл воды растворяют 29 г карбоната натрия, раствор нагревают почти до кипения и вносят в него порциями 40 г хлорной извести. После внесения хлорной извести суспензию продолжают нагревать еще 30 мин. Затем раствор охлаждают до комнатной температуры. Основное количество раствора отделяют декантацией. Для снижения щелочности полученного раствора через него пропускают углекислый газ. При образовании осадка проводят дополнительное фильтрование. К полученному раствору добавляют раствор 10 г гидроксида калия в 10-15 мл воды. Раствор упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до 1/3 первоначального объема, охлаждают. Откристаллизовавшийся продукт отделяют на стеклянном фильтре. Для очистки хлората калия проводится перекристаллизация.

Для полученного продукта можно определить рН-зависимость потенциала в щелочной области (рН-метр рН-340 с подсоединенным графитовым электродом), рассчитать значения стандартных потенциалов.

1.1.4. Получение иодата калия. [8] с. 180.

Добавляют в горячий 15%-ный раствор марганцевокислого калия при постоянном перемешивании порциями рассчитанное количество мелкорастертого иода. Смесь осторожно кипятят до окончания реакции (как определить ее конец ?) и дают отстояться, а затем фильтруют через стеклянный фильтр (№ 3—4) при пониженном давлении. Фильтрат выпаривают на водяной

бане досуха, накрыв чашку с веществом воронкой, отросток которой присоединяют к водоструйному насосу через предохранительную склянку.

(Фильтровать лучше через бумажный фильтр на воронке для горячего фильтрования. Фильтрат нельзя упаривать досуха.)

Свойства [5] с.130. Бесцветные матовые или молочно-белые кристаллы кубической системы, пл.3,89 г/см³. Реактив плавится при 560 °С; при значительно более высокой температуре разлагается подобно KClO_3 , на O_2 и KI . Растворим в воде (7% при 20 °С), реакция раствора нейтральная; нерастворим в этиловом спирте.

KIO_3 — сильный окислитель; в смеси с органическими веществами взрывается при ударе.

1.1.5. Получение кислого иодата калия $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$. [5] с.130-131.

В колбе, снабженной двугорлой насадкой, растворяют при нагревании на масляной бане 100 г KClO_3 в 250 — 300 мл воды. Затем через отверстие насадки вливают 3 — 4 мл соляной кислоты (пл.1,12) и тотчас же вносят 5 — 6 г иода.

Вначале реакция почти не идет, а происходит растворение иода с образованием ICl . По мере растворения вносят новые порции иода (по 5 г). Начавшаяся реакция протекает очень бурно с большим выделением тепла, поэтому нагревание прекращают. Иод следует вносить в колбу достаточно быстро, чтобы смесь без подогревания оставалась жидкой, если начинают выпадать кристаллы, то смесь нагревают. Всего вносят 115 г иода, иногда немного больше. Иод частично возгоняется, газообразные продукты реакции улавливают в склянке с раствором KOH . О конце реакции судят по исчезающей желтой окраске раствора. По окончании реакции прибавляют несколько кристалликов KClO_3 , при этом реакционный раствор обесцвечивается. Жидкость быстро выливают в большую фарфоровую чашку и оставляют на несколько часов. Выпавший осадок $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ отсасывают на воронке Бюхнера.

Сырой продукт (около 200 г) растворяют в 1 л горячей воды, фильтруют и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 100 мл воды и перекристаллизовывают еще раз из 800 мл воды. Кристаллы отсасывают, сушат при 30 — 40 °С и помещают в банку с притертой пробкой.

Выход 80 г (45% по иоду). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.д.а.

Маточный раствор можно переработать на KIO_3 (1.1.4).

Исходные реактивы для синтеза можно уменьшить в 10-20 раз. Работу лучше проводить в химическом стаканчике на 100 мл, прикрытым часовым стеклом. Начальное добавление каталитических количеств соляной кислоты необязательно. Взаимодействие иода с раствором хлората можно инициировать осторожным нагреванием, дальнейшие порции иода реагируют быстро. Если работу проводит аккуратно, то ее можно выполнять на рабочем столе. Соотношения реактивов в методике неоптимально для выделения кислого иодата (отсюда и низкий выход). Можно частично нейтрализовать раствор гидроксидом или карбонатом калия. Или при полной нейтрализации выделять средний иодат.

Для полученного кислого иодата калия можно провести рН-метрическое титрование раствором KOH (0,1 М) для определения состава продукта и оценки $pK(\text{HIO}_3)$. При параллельном измерении ЭДС можно рассчитать стандартные потенциалы.

Свойства. Бесцветный кристаллы ромбической или моноклинной системы, растворимые в воде (1,3% при 15 °С).

1.1.6. Получение бромата калия. [6] с. 91-92.

(Опыт проводить под тягой!). В стакан емкостью 50 мл налить 15 мл 40%-ного раствора гидроксида калия и нагреть его до 50 °С. Из капельной воронки, трубка которой доходит до дна стакана, очень медленно при

постоянном перемешивании прилить к раствору щелочи 1 мл брома. Затем раствор насытить хлором (с какой целью?).

Для определения конца реакции следует взять небольшое количество раствора, разбавить его водой, прокипятить его до полного удаления брома и хлора (иодкрахмальная бумажка не должна изменять цвет) и добавить фенолфталеин, при этом окраска не должна изменяться. Раствор охладить до 10 °С, выделившиеся кристаллы смеси бромата и хлорида калия отфильтровать на стеклянном фильтре (№ 3). Смесь веществ разделить перекристаллизацией из водного раствора. Рассчитать выход.

Для получения бромата калия лучше использовать реакцию хлора с раствором, содержащим бромид калия и гидроксид калия. Рассчитайте концентрацию раствора бромида и гидроксида калия, чтобы после протекания реакции весь образующийся хлорид калия оставался в растворе. Рассчитайте выход бромата калия по этой методике. Сравните с выходом по методике [6].

Чистоту полученного препарата бромата калия можно проконтролировать по окислительно-восстановительным реакциям с иодидом калия (образовавшийся иод определяется титрованием стандартизованным раствором тиосульфата натрия) и измерением pH-зависимости потенциала (аналогично работе 1.1.2.).

Свойства. Бесцветные кристаллы, $\rho_{3,27} = 3,27 \text{ г/см}^3$, разлагается выше 370 °С. растворимость в воде (г на 100 г воды) 3,05⁰, 6,87²⁰, 13,25⁴⁰, 22,27⁶⁰, 34,28⁸⁰, 50,0¹⁰⁰.

1.1.7. Получение периодата калия KIO_4 . [5] с. 131-132.

1. Иоднокислый калий можно получить, окисляя иодноватистокислый калий в щелочной среде.

Растворяют при нагревании 65 г KIO_3 (1.1.4, 1.1.5.) в 200 мл 30%-ного раствора КОН. В нагретый до кипения раствор вносят небольшими порциями

при перемешивании 100 г $K_2S_2O_8$. Реакционную смесь кипятят еще 5 — 10 мин и дают охладиться до комнатной температуры. Затем раствор сливают с кристаллов K_2SO_4 (KIO_4 остается в щелочном растворе), промывают осадок небольшим количеством воды, соединяя промывные воды с основным раствором.

Раствор нейтрализуют серной кислотой до нейтральной реакции на метиловый оранжевый. Выпавший KIO_4 отфильтровывают и промывают ледяной водой до тех пор, пока несколько капель промывных вод при добавлении к подкисленным HNO_3 растворам $BaCl_2$ и $AgNO_3$ будут вызывать образование только слабой мути. Кристаллы KIO_4 сушат в фарфоровой чашке при 100—105 °С.

Выход 55—60 г (80—85% по KIO_3). Полученный препарат содержит не менее 99,7% KIO_4 и обычно соответствует квалификации ч.д.а.

Для получения препарата, пригодного для приготовления титрованных растворов, KIO_4 растворяют в горячей воде и раствор быстро охлаждают, непрерывно помешивая его палочкой. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 100—105 °С.

2. Препарат можно получить, переводя хлорноватокислый калий в иодноватокислый действием иода с последующим окислением иодата хлором.

Растворяют 250 г $KClO_3$ в 2,5 л воды. Раствор фильтруют, вносят 300 г возогнанного иода, пропускают через смесь несколько пузырьков хлора и нагревают 5-10 мин на водяной бане. Затем добавляют 1,65 л 33%-ного раствора КОН и при нагревании пропускают хлор до полного насыщения раствора. После охлаждения раствора выпавший препарат отделяют и перекристаллизовывают из 14-кратного количества воды.

выход 390 г (72% по иоду). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.д.а. Маточный раствор при упаривании дает препарат несколько загрязненный KIO_3 .

Свойства. Белый кристаллический порошок, пл. $3,618 \text{ г/см}^3$. $T_{\text{пл.}} 582^\circ\text{C}$. Мало растворим в воде (0,334% при 15°C), нерастворим в этиловом спирте.

KIO_4 сильный окислитель, способный, например, окислять Mn^{2+} до MnO_4^- .

1.1.8. Получение дигидрата тетрахлориодата калия. [6] с. 94-95.

а) Растворить при комнатной температуре 18 г трихлорида иода в 25 мл концентрированной хлористоводородной кислоты, используя для этого колбу емкостью 50 мл. В стаканчике на 50 мл приготовить раствор 5 г хлорида калия в 25 мл концентрированной хлористоводородной кислоты. В полученный раствор хлорида калия влить раствор трихлорида иода и нагреть смесь на водяной бане при перемешивании до $55\text{—}60^\circ\text{C}$. Температуру водяной бани контролировать термометром. Нагревание вести до полного растворения выпавшего осадка (20 — 30 мин).

Полученный раствор охладить до комнатной температуры, а затем в бане со льдом до 0°C . Выделившийся осадок отфильтровать на воронке со стеклянным фильтрующим дном № 2. Колба Бунзена и воронка должны быть сухими. Кристаллы высушить в эксикаторе над серной кислотой (ночь). Сухие кристаллы перенести в заранее взвешенный бюкс, взвесить и рассчитать выход.

При проведении синтеза студенты производят пропорциональный пересчет количества реагентов, исходя из навески предварительно синтезированного ICl_3 (2 - 3 г). Для отбора растворов кислот использовать пипетки.

б) Собрать прибор для получения хлора, состоящий из колбы Вюрца с капельницей и воронкой. К отводной трубке колбы присоединить промывалку с водой для счета пузырьков хлора и его очистки. В реакционную пробирку поместить раствор 3 г иодида калия в 7 мл воды и 1—2 мл концентрированного раствора хлористоводородной кислоты. Присоединить пробирку к прибору для получения хлора и пропустить через раствор сильный ток хлора. Хлорирование

продолжать до тех пор, пока весь выпавший первоначально иод не прореагирует с хлором. При необходимости перемешать осадок иода на дне пробирки стеклянной палочкой. Охладить раствор в бане со льдом. Выпавшие кристаллы отделить с помощью стеклянного фильтра № 2, промыть *небольшим (!)* количеством концентрированного раствора хлористоводородной кислоты, охлажденной до 0 °С. Высушить вещество в эксикаторе над серной кислотой. Полученный препарат поместить в заранее взвешенный бюкс (или запаять в ампулу), взвесить, рассчитать выход.

Часть кристаллов растворить в воде. Какие продукты могут при этом образоваться? Покажите, присутствуют ли в растворе свободный иод и иодноватая кислота.

в) 5 г хлората калия поместить в стакан емкостью 100 мл, внести туда 10 г тонкоизмельченного иода и добавить 5 мл воды. Нагреть смесь в стакане на водяной бане до 40—50 °С, после чего из капельной воронки медленно при капать 20 мл хлористоводородной кислоты с плотностью 1,19 г/см³ до полного растворения иода. Выдержать реакционную смесь при этой температуре 15—20 мин. Раствор быстро декантировать с осадка непрореагировавшего хлората калия и охладить до 0 °С. Выпавшие кристаллы отделить с помощью воронки со стеклянным фильтрующим дном № 2, промыть маточником и высушить в эксикаторе над серной кислотой, поместить в заранее взвешенный бюкс, рассчитать выход в процентах.

Часть кристаллов растворить в воде. Какие продукты образуются? Написать уравнение реакций. Доказать, что полученное вещество является тетрахлориодатом калия.

г) 2 г тонкоизмельченного иодата калия поместить в стакан емкостью 50 мл и через капельную воронку вводить туда по каплям раствор концентрированной хлористоводородной кислоты (что наблюдается?). Процесс вести медленно. Каждую следующую порцию подавать только после полного выделения газа. Реакцию завершить после полного израсходования иодата

калия, затем нагреть раствор до 40—50 °С (термометр) и охладить до 0 °С. Выпавшие кристаллы отделить от маточного раствора (воронка со стеклянным фильтрующим дном № 2), промыть небольшими порциями этилового спирта и высушить в эксикаторе над серной кислотой. Рассчитать выход. Написать уравнение реакции. Доказать, что вещество имеет нужный состав.

Получение тетрахлориодата(III) калия п.п. а)-г) лучше проводить в пробирках, используя для синтеза минимальные количества реактивов. Промывать полученный продукт не надо, после фильтрования его стоит высушить.

д) К стехиометрической смеси иодата калия и иода добавить концентрированной соляной кислоты и нагреть до полного растворения реагентов. После охлаждения раствора, отфильтровать на стеклянном фильтре выпавшие кристаллы.

е) К стехиометрической смеси иодата калия и иодида калия добавить концентрированную соляную кислоту, смесь нагреть до растворения образующегося в начале иода. После охлаждения раствора отфильтровать на стеклянном фильтре выпавшие кристаллы.

ж) К стехиометрической смеси нитрата калия и измельченного иода добавить концентрированной соляной кислоты. Смесь нагреть до растворения иода. После охлаждения раствора отфильтровать выпавшие кристаллы на стеклянном фильтре.

з) К иодиду калия добавить смесь концентрированных растворов азотной и соляной кислот. Смесь нагреть до полного растворения продуктов реакции. После охлаждения раствора отфильтровать выпавшие кристаллы на стеклянном фильтре.

Для анализа полученного соединения точную навеску высушенного препарата перенести в мерную колбу (100 мл), растворить в воде, раствор довести до метки. Необходимую для анализа аликвоту полученного раствора отобрать пипеткой в коническую колбочку, немного подкислить 1 М

раствором соляной кислоты и добавить избыток раствора KI. Выделившийся иод можно оттитровать 0,1 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Для установления гидратного состава точную навеску препарата (~ 1 г) поместить в фарфоровый тигель, прокалить на газовой горелке до постоянной массы. Из полученных данных рассчитать состав.

1.1.9. Получение хлороводорода. [4] т.2, с. 331-332.

Способ 1. Равномерный поток газообразного HCl легко получить приливанием чистой концентрированной соляной кислоты к конц. H_2SO_4 .

Существенной частью прибора, изображенного на рисунке 162, является капиллярная трубка. Она должна быть предварительно полностью заполнена соляной кислотой, и создаваемое гидростатическое давление обеспечивает проникновение более легкой по плотности соляной кислоты на дно сосуда под слоем тяжелой серной кислоты. Только при этом способе приливания соляной кислоты выделение газа будет равномерным.

В делительную воронку наливают 200 мл конц. H_2SO_4 , а из капельной воронки добавляют понемногу конц. HCl ($d\ 1,18$), чтобы получить требуемую скорость потока газа. Когда будет добавлено 200 мл конц. соляной кислоты, т.е. тот же объем, что и исходной H_2SO_4 , то выделение газа прекращается.

Разбавленную H_2SO_4 , содержащую небольшое количество соляной кислоты, сливают и заменяют свежей конц. H_2SO_4 . (Если добавить больше, чем 200 мл HCl, то некоторое время при закрытом кране капельной воронки продолжается выделение газа, но выход быстро падает.) Выход на 200 мл конц. HCl составляет 67,4 г HCl.

Выходящий из прибора HCl осушают пропусканием через промывалку с конц. H_2SO_4 (P_4O_{10} применять нежелательно из-за образования летучих соединений фосфора), а затем в приемник, охлаждаемый жидким воздухом. Дальнейшая очистка заключается в фракционной перегонке, причем собирают только среднюю фракцию.

Смотри также [6] с. 83.

Свойства. М 36,36. Сильнопахнущий газ. $t_{пл.} -112\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{кип.} -85\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{крит.} 51,5\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p_{крит.} 83,2\text{ бар}$; $d 1,189 (-85\text{ }^{\circ}\text{C})$. Растворимость в воде: 1 об.ч. ($15\text{ }^{\circ}\text{C}$) растворяет 450 об.ч. HCl (концентрация 42,7 масс.%).

HCl разъедает резину и смазку для кранов. Шлифы полезно смазывать фторированной смазкой или конц. H_2SO_4 . аз можно собирать над Hg и конц. H_2SO_4 .

1.1.10. Получение бромоводорода. [4] т.2, с. 332-335.

Способ 1. Получение безводного HBr из тетралина (тетрагидронафталин) и Br_2 .

В круглодонную колбу на шлифе с капельной воронкой и газоотводной трубкой помещают тетралин, к которому добавлены железные опилки, медленно добавляется Br_2 (тетралин предварительно высушивают плавленным Na_2SO_4 и перегоняют; $t_{кип.}$ тетралина $207\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p_{пар} 0,3\text{ мм рт. ст. } (15\text{ }^{\circ}\text{C})$; применяют бром чистоты “ч.д.а.”). Так как с самого начала необходимо охлаждение, то колбу помещают на водяную баню. Если реакция протекает вяло, баню нагревают до $30\text{—}40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Оюразующийся газ пропускают для очистки от малых количеств Br_2 через промывалку с тетралином (опять-таки предварительно высушенным и перегнанным), а для очистки от следов влаги — через ловушку, охлаждаемую до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$. В дальнейшем ловушку с HBr замораживают жидким воздухом, а по окончании реакции присоединяют к перегонной аппаратуре и расплавляют.

Для связывания следов H_2O ловушку лучше охлаждать до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$; при этом некоторое количество HBr остается в ловушке в виде жидкости и новые порции газообразного HBr будут проходить через слой жидкого HBr .

Сконденсированный HBr очищают, собирая часть твердого продукта в ловушку, охлаждаемую жидким воздухом, а затем перегоняя его с отбором

средней фракции. При получении и перегонке необходимо следить за соотношением давления по присоединенному к системе манометру.

Способ 2. Для получения HBr используется прибор, изображенный на рис.164. Водород проходит через промывалку 1, служащую для контроля скорости потока, и поступает в колбу 2, куда порциями из капельной воронки 3 добавляют Br_2 . Выходящая из 1 трубка должна доходить до самого дна 2. Тройник между 1 и 2 служит для выравнивания давления.

Пары Br_2 увлекаются потоком H_2 в трубку 4 длиной 40 — 50 см и диаметром 2 — 4 см, содержащую платинированный асбест или платинированный силикагель, заткнутую пробками из стеклянной ваты и помещенную в электрическую печь 5. Колонка 6, следующая за трубкой 4 (из иенского стекла), заполнена стеклянными шариками или кольцами Рашига с красным фосфором, после чего следует промывалка 7 с несколькими мл H_2O для поглощения летучих соединений фосфора. Смесь HBr/H_2 проходит через осушительную трубку 8 с CaCl_2 (или, лучше, с CaBr_2), а затем ловушку 9, охлаждаемую жидким воздухом.

Отдельные части аппаратуры припаяны друг к другу или соединены шлифами. В крайнем случае используют резиновые пробки, а для соединения стеклянных частей аппаратуры — резиновые или полихлорвиниловые шланги. Включение в систему промывалок предохраняет перебрасывание жидкости при избыточном давлении.

Ход синтеза HBr . Сначала необходимо вытеснить воздух из прибора потоком H_2 . После этого нагревают печь 5 до $350\text{ }^\circ\text{C}$, а в сосуд 2 добавляют первые 50 мл Br_2 . Водород должен энергично пробулькивать через Br_2 , температура которого равна $\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$, так, чтобы был обеспечен постоянный избыток H_2 . Показателем того, что катализатор отработан, является поступление брома в трубку 4 и далее в 6.

Надо следить за тем, чтобы из-за спекания катализатора в трубке 4 не образовался канал, через который смесь H_2/Br_2 будет легко проходить без взаимодействия.

Собранный в приемнике 9 замороженный HBr можно, как указано в описании способа 1, окончательно очистить фракционной перегонкой.

В целях безопасности сосуд 2 не следует выставлять на свет. Полезно выкрасить всю колбу 2 в черный цвет, хотя при этом не будет видно уровня Br_2 .

Способ 3. Обезвоживание концентрированного раствора HBr с помощью P_4O_{10} . Часть круглодонной колбы заполняют P_4O_{10} , а затем при охлаждении добавляют из капельной воронки раствор HBr . Очистку полученного таким образом газа проводят, как указано в описании способа 2.

Смотри также [6] с. 83-84.

Свойства. М 80,92. Бесцветный газ. $t_{\text{пл.}} -87^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} -67^\circ\text{C}$; $d_{-68^\circ\text{C}} 2,27$. Насыщенный водный раствор: 68,85%(0 °C), 66%(25 °C), HBr .

Сухой HBr можно сохранять некоторое время над Hg в темноте.

1.1.11. Получение иодоводорода. [4] т.2, с.335-337.

Способ 1. Водород пропускают над I_2 (рис.165), который нагревают в термостойкой колбе 1 на 250 мл. Из колбы 1 выходит термостойкая трубка 3 (длиной 90 см и диаметром 1,8 - 2,0 см), которая либо припаяна к трубке 1, либо вставлена на шлифе, специально укрепленном асбестом с клеем. Трубка 3 на 10 - 20 см заполнена катализатором — платинированным асбестом или смесью асбеста с губчатой платиной, — и эта часть ее помещена в трубчатую печь 2 с температурой 500 °C. За трубкой 3 следуют U-образные трубки 4 и 5 соответственно с CaI_2 (для высушивания HI) и с KI (для удаления остатков I_2), а затем ловушка 6 при -78°C . На выходе ставят трубку 7 с P_4O_{10} для защиты от влаги воздуха. Целесообразно ставить от трубки 3 обходную

трубку для H_2 , чтобы в случае скопления в 3 непрореагировавшего или образовавшегося в результате разложения HI иода перегнуть его обратнов колбу 1. Для этого открывают кран на 180° , охлаждают катализатор и перегоняют I_2 в токе H_2 , подогревая трубку 3 бунзеновской горелкой.

Исходные вещества. Водород, поступающий из баллона, очищают пропусканием над Pd и через осушительную колонку. Необходимо использовать I_2 высокой чистоты, для чего его сушат в вакууме над P_4O_{10} , а затем для удаления следов Cl_2 и Br_2 добавляют KI в количестве 5% от массы исходного I_2 . В данном случае 3 г асбестового волокна смачивают 7 мл 10%-ного раствора H_2PtCl_6 , выпаривают досуха и прокаливают до красна.

Ход синтеза. После того как в колбу 1 помещают I_2 , необходимо (во избежание взрыва гремучего газа в каталитической трубке) вытеснить из прибора воздух током сухого N_2 . Затем нагревают катализатор, а иод в колбе 1 подогревают до тех пор, пока пары I_2 не станут поступать небольшими порциями в каталитическую трубку 3. Опытным путем найдено, что нужная температура в колбе 1 достигается тогда, когда зона конденсации в колбе 1 поднимается выше отвода в трубку 3. Некоторое количество I_2 часто конденсирующееся в соединительной трубке между 1 и катализатором, необходимо время от времени осторожно перегонять бунзеновской горелкой обратно. Особенно следить за тем, чтобы нигде не образовывались пробки из твердого I_2 .

После пропускания через очистительные трубки 4 и 5 (которые можно исключить, если не требуется HI особой чистоты) образовавшийся HI замораживают в 7 и несколько раз перегоняют. По окончании синтеза катализатор прокаливают в токе H_2 .

Способ 2. Равномерный ток сухого HI можно получить аналогично HBr по описанному для него способу 1: раствор I_2 в тетралине добавляют к кипящему тетралину, а образующийся HI током N_2 перегоняют в приемник. Очистку HI от ничтожных количеств тетралина проводят, как указано в

описании способа 1 (в этом разделе). Выход составляет 90% в расчете на исходный I_2 в отличие от аналогичного способа с Br_2 .

Способ 3. Еще один способ получения безводного HI основан на обезвоживании высококонцентрированного раствора HI с помощью P_4O_{10} . Для этого в охлаждаемую круглодонную колбу с P_4O_{10} добавляют из капельной воронки раствор HI. Выделяющийся газ окончательно сушат, пропуская через трубку с P_4O_{10} . Дальнейшую очистку полученного HI проводят также, как указано в описании способа 1.

Смотри также [6] с. 84.

Свойства. М 127,91. Бесцветный газ. $t_{пл.} -50,9\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{кип.} -35,4\text{ }^{\circ}\text{C}$; $d\ 5,66\ (0\text{ }^{\circ}\text{C})$. Конденсированный HI хранят при низкой температуре. HI светочувствителен. Растворимость: в 100 г H_2O растворяется 900 г HI ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$).

При работе с HI надо по возможности избегать резиновых шлангов и пробок. Краны и шлифы следует смазывать специальной фторированной смазкой.

1.1.12. Получение хлорида иода (I), хлорида иода (III). [4] т.2, с.339-341.

(Хлорирование иода).

Способ 1. Взвешенную колбу на 500 мл помещают в охлаждающую смесь (сухой лед с эфиром) и собирают в нее (при отсутствии влаги) 300 мл Cl_2 из баллона. Затем добавляют половину эквивалентного количества I_2 (с учетом того, что 300 мл хлора весят 468 г и требуют 1674 г I_2 , а половинное количество — 837 г). После добавления иода смесь затвердевает, поэтому охлаждающую смесь убирают и реакционный сосуд нагревают до комнатной температуры. Непрореагировавший Cl_2 при этом испаряется.

Взвешивают колбу с содержимым, вычитают массу пустой колбы и добавленного I_2 и получают массу хлора. Это количество больше, чем требуется для образования ICl из данной массы I_2 , так как образуется немного

ICl_3 , и поэтому требуется добавить эквивалентное количество иода. Целесообразно добавлять избыточное количество I_2 (0,5 моль.%), так как I_2 растворим в ICl лучше, чем ICl_3 .

Колбу закрывают стеклянной пробкой и оставляют на сутки или дольше при комнатной температуре. Образовавшийся продукт (по крайней мере 1070 г) один или два раза “перекристаллизовывают”, охлаждая жидкий ICl , причем 80% его застывает в твердую массу. Жидкую фракцию отсасывают.

Способ 2. Менее чистый, но вполне пригодный для обычных целей ICl получают взаимодействием I_2 с газообразным Cl_2 в стеклянной колбеприемнике. В короткое горло взвешенной колбы в 250 мл вставляют термометр, а в другое горло — длинную Т-образную трубку, которая опущена ниже поверхности находящегося в колбе иода. Один отвод Т-образной соединяют с баллоном с Cl_2 через промывалку с H_2SO_4 , а другой, загнутый вниз, служит “запасным вентилям” в системе, так как трубка, через которую вводят газ может забиваться ICl_3 . Эту трубку в ходе синтеза необходимо по крайней мере дважды опускать в конец. H_2SO_4 на ту же глубину, что и трубку, вводящую Cl_2 в реакционную смесь.

Сначала в 127 г тонкоизмельченного I_2 пропускают умеренный ток Cl_2 ; затем, когда реакционная смесь станет жидкой, скорость пропускания можно повысить. Не следует допускать, чтобы температура реакционной массы поднималась выше 70°C , чтобы жидкость не разбрызгивалась. Когда пропущено 35,5 г Cl_2 , то закрытый реакционный сосуд взвешивают и добавляют столько и I_2 , чтобы избыток I_2 (по отношению к составу реагентов 1 : 1) был равен 0,5 моль.%. Затем охлаждают сосуд с $\sim 3/4$ жидкого продукта реакции льдами, вращая сосуд осторожными круговыми движениями, добиваются кристаллизации на стенках; затем отсасывают жидкую фазу. Если ICl загрязнен заметным количеством ICl_3 , имеющим окраску от светло-коричневой до желтой, то продукт реакции снова осторожно расплавляют на водяной бане и повторяют кристаллизацию. Выход 70 - 75%.

Свойства. М 163,36. При обычной температуре красно-коричневая жидкость; в твердом состоянии 2 модификации: β -ICl, красно-коричневые пластинки ($t_{пл.}$ 13,9 °C), лабильная форма; α -ICl, рубиновые иглы ($t_{пл.}$ 27,19 °C). $d_{жидк.}$ 3,10 (29 °C). При $t_{кип.}$, лежащей около 100 °C (94,7 - 102), примерно 1,1% ICl разлагается на Cl_2 и I_2 . Поэтому точное определение температуры кипения затруднено.

ICl сильно разъедает резину, пробки и кожу; на коже образуются болезненные пятна, которые следует обрабатывать 20%-ным раствором HCl (*может быть лучше все-таки раствором тиосульфата натрия?*).

ICl не гигроскопичен, но на стенках сосуда при контакте с влагой воздуха образует в результате гидролиза I_2O_5 .

Трихлорид иода.

Способ 1. В колбе-приемнике, охлажденной смесью сухого льда с ацетоном, конденсируют в отсутствие влаги около 200-220 мл Cl_2 , что составляет 10-20% -ный избыток от теоретического количества. Затем постепенно добавляют 338,3 г тонкоизмельченного I_2 , пока не выпадет оранжевый ICl_3 . Реакционную смесь оставляют для полноты осаждения еще на несколько часов в охлаждающей смеси. Затем остаточный Cl_2 отгоняют при комнатной температуре в другую охлаждаемую ловушку, чтобы потом использовать для получения новых порций ICl_3 . Выход ICl_3 количественный (622 г).

Способ 2. Над I_2 , охлажденным до -78 °C смесью сухого льда с ацетоном, пропускают Cl_2 до тех пор, пока не образуются желтые капельки избыточного Cl_2 . Реакционную смесь оставляют на несколько часов в охлаждающей смеси, а затем отгоняют Cl_2 при комнатной температуре. Из 10 г I_2 получается теоретическое количество (18,4 г) ICl_3 .

Если получать ICl_3 взаимодействием $KClO_3$, I_2 и конц. HCl, то побочным продуктом может быть $KICl_2$ (в такой реакции основным продуктом является $KICl_4 \cdot 2H_2O$).

Взаимодействие иода с хлором можно наблюдать при медленном пропускании сухого хлора в пробирку с небольшим количеством иода (ватный тампон). Можно зафиксировать изменение окраски, агрегатного состояния, окраски возгона на стенках пробирки.

Свойства. М 233,3. Рыхлый оранжевый порошок или длинные желтые иглы с резким запахом. Разъедает кожу, оставляя на ней коричневые язвы. $t_{пл}$ 101 °С (при давлении собственного насыщенного пара 16 бар). ICl_3 летуч уже при комнатной температуре, поэтому его хранят в хорошо закрытых склянках. В парах полностью распадается на ICl и Cl_2 . $p_{пар}$ 1 бар (64 °С). При 77 °С полностью распадается на ICl и Cl_2 . d 3,203 (-40 °С).

При использовании ICl_3 в качестве переносчика Cl или окисляющего реагента (например в анализе сульфидов) применяют 20-35%-ный раствор ICl_3 в конц. HCl .

1.2.Кислород, сера, селен, теллур.

1.2.1.Получение пероксида водорода. [6] стр75.

В колбу емкостью 50 мл налить 20 мл 5%-ного раствора серной кислоты и охладить ее до 0 °С. Взбалтывая содержимое колбы в течение 5—10 мин, всыпать в нее небольшими порциями около 1 г (но взвесить необходимо максимально точно) пероксида бария. Полученный раствор отфильтровать от осадка. Изучить свойства пероксида водорода.

В полученном растворе можно определить содержание перекиси водорода. В раствор добавить трехкратный избыток раствора иодида калия, 2 капли 2 М раствора молибдата натрия. Выделившийся иод оттитровать стандартизированным раствором тиосульфата натрия. Рассчитайте степень превращения (выход).

Для повышения выхода можно проделать следующие эксперименты:

1. Проведите взаимодействие пероксида бария и серной кислоты, не охлаждая ее предварительно, высыпав всю навеску пероксида сразу. Термометром

проконтролируйте изменение температуры при этом процессе. Как скажутся эти изменения методики на выходе перекиси водорода?

2. Еще одну порцию суспензии оставьте на ночь. После фильтрования определите выход перекиси водорода.

1.2.2. Получение тиосульфата натрия. [6] с.99 - 100.

Поместить в небольшую коническую колбу 2 г сульфита натрия и 25 мл воды. Взвесить 1,5 г серного цвета и, намочив серу спиртом (зачем?), перенесите ее в колбу с раствором сульфита натрия. Смесь нагреть до кипения. Признаком конца процесса является нейтральная реакция раствора на лакмус. Полученный горячий раствор отфильтровать и упарить на водяной бане до 1/3 первоначального объема. Выпавшие после охлаждения кристаллы отфильтровать на воронке Бюхнера. Написать графическую формулу тиосульфата натрия.

1. Для синтеза необходимо использовать достаточно чистый сульфит. Для проверки необходимо приготовить раствор сульфита, разделить его на две пробирки (равные объемы). В одну пробирку добавить избыток соляной кислоты (под тягой) и в обе пробирки прилить избыток раствора хлорида бария. После отстаивания осадков сравнить их объемы.

2. Для успешного синтеза необходимо использовать большие количества реагентов. Так как невысокая растворимость сульфита натрия ограничивает получения насыщенного раствора тиосульфата натрия, то его исходную навеску надо разделить на три порции и по мере прохождения реакции добавлять в раствор. Протекание реакции можно фиксировать по изменению щелочности раствора (каплю раствора отбирать палочкой и касаться индикаторной бумажки). После завершения реакции раствор фильтруют на нагретой воронке для горячего фильтрования. При охлаждении фильтрата кристаллизуют пентагидрат тиосульфата натрия. Полученные кристаллы отделяют на стеклянном фильтре.

3. Контроль чистоты полученного препарата можно провести при измерении pH раствора тиосульфата после добавления избытка раствора иода. Для этого 1 г полученного препарата растворяют в дистиллированной воде, добавляют избыток раствора иода (приготовленный растворением иода в растворе KI) до появления слабого окрашивания. Раствор в мензурке доводят до объема 100 мл и измеряют на pH-метре (предварительно измерив pH воды, используемой в данном эксперименте).

1.2.3. Дитионат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. [4] т.2, с.432-433.

Способ1. В литровой круглодонной колбе, снабженной мешалкой, термометром и доходящей до дна колбы трубкой для ввода газа, насыщают при охлаждении льдом 500 мл воды тщательно очищенным SO_2 . Затем при сильном перемешивании, продолжая пропускать SO_2 , в колбу вносят в течение 2,5—3 ч 80 г растертого в мелкий порошок по возможности чистого MnO_2 ; при этом температура реакционной смеси не должна превышать 10 °С. После прибавления всего MnO_2 раствор продолжают перемешивать до тех пор, пока окраска смеси не перестанет изменяться. Избыток SO_2 отсасывают в вакууме при легком нагревании до 40 °С. Затем осадок отфильтровывают и промывают теплой водой.

Фильтрат, объединенный с промывной водой, помешивая обрабатывают при температуре 35—40 °С карбонатом бария BaCO_3 до прекращения выделения CO_2 . Затем продолжают перемешивание еще в течение 10 мин и, наконец, смесь нейтрализуют твердым гидроксидом бария по лакмусу. Чтобы проверить полноту осаждения сульфат- и сульфит-ионов, отфильтрованную пробу жидкости обрабатывают разбавленным раствором HCl и раствором BaCl_2 . Если при этом снова образуется осадок, то в горячий насыщенный раствор добавляют еще Ba(OH)_2 ; это испытание время от времени повторяют. Если проба отрицательная, осадок отфильтровывают и промывают 50 мл воды.

В теплый, нагретый до 35 °С фильтрат при сильном перемешивании порциями по 1—2 г медленно вносят 65 г Na_2CO_3 . Температуру раствора при этом повышают до 45 °С. Реакцию раствора время от времени проверяют с помощью лакмусовой бумажки. Как только она станет явно щелочной, прибавление Na_2CO_3 прекращают, осадок отфильтровывают от еще теплого раствора и промывают сильно разбавленным раствором Na_2CO_3 (150 мл), нагретым до 50 °С. Фильтрат снова пробуют на лакмус и в случае необходимости добавляют еще Na_2CO_3 и фильтруют. Раствор сильно упаривают на водяной бане и отбрасывают выделившийся в начале упаривания осадок. Затем раствор оставляют стоять в течении некоторого времени при 10 °С. Выделившийся из раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ очень быстро отсасывают (осадок не промывать) и высушивают, отжимая на его глиняных тарелочках. Слишком сильное упаривание раствора приводит к загрязнению препарата примесью Na_2CO_3 . Выход 88% в расчете на использованный MnO_2 .

Способ 2. К горячему раствору $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ приливают также горячий раствор необходимого для реакции количества Na_2CO_3 или Na_2SO_4 в воде. После многочасового кипячения выделившийся осадок отфильтровывают, а маточный раствор упаривают. Выделение и высушивание кристаллов проводят так же, как указано в описании способа 1.

Для синтеза надо брать реактивы в расчете получения 5 г конечного продукта. Стабильный ток SO_2 проще всего получать при сжигании серы в потоке воздуха. Сера помещается в фарфоровую лодочку, поджигается и вдвигается в термостойкую стеклянную трубку (диаметр 2 см), через трубку пропускается медленный поток воздуха из сети. На конце трубки можно поместить ватный тампон. Раствор в стаканчике с ледяной баней помещается на магнитной мешалке. Каждая следующая порция MnO_2 добавляется после того, как в основном прореагирует предыдущая.

Для выбора режима кристаллизации продукта необходимо ознакомиться с данными растворимости $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ ([1] т.3).

Полученное вещество можно охарактеризовать реакциями с $BaCl_2$, иодной (бромной) водой, кислотами. Для количественной характеристики можно прокалить навеску препарата в фарфоровом тигле и определить изменение массы на стадиях разложения (можно определить состав продукта прокаливания).

Свойства. $Na_2S_2O_6 \cdot 2H_2O$ — бесцветные, прозрачные как вода кристаллы, очень устойчивые на воздухе. Кристаллизационная вода отщепляется при нагревании в интервале 60—100 °C. Выше 200 °C происходит количественное разложение на Na_2SO_4 и SO_2 . Хорошо растворим в воде: 6,05 масс. % (0 °C), 13,39 масс.% (20 °C), 17,32 масс.% (30 °C); нерастворим в спирте.

1.2.4. $NaHSO_4 \rightarrow Na_2S_2O_7 \rightarrow SO_3$

(Переработка отходов после получения SO_2 , HCl)

Остатки от получения газов (HCl , SO_2) в основном содержат гидросульфат натрия (возможные примеси - избыток серной кислоты, непрореагировавшие сульфит или хлорид натрия).

Остаток переносят в фарфоровую чашку, помещают на песчаную баню и нагревают до получения расплава. После завершения газовыделения нагрев усиливают. Кристаллизация расплава в процессе нагревания свидетельствует о переходе гидросульфата в пиросульфат натрия. После застывания всей массы полученный продукт по частям плавят в тигле на воздуходувной горелке и отдельными каплями выливают на металлическую пластинку. Полученные гранулы хранят в пробирках, плотно закрытых резиновыми пробками. Для получения препарата гидросульфата натрия препарат пиросульфата натрия перекристаллизовывают из водного раствора. Полученные кристаллы моногидрата отделяют на стеклянном фильтре.

Из выплавленных гранул пиросульфата при нагревании можно получить серный ангидрид (α -модификацию). Гранулы помещаются в кварцевую реторту и нагреваются на воздуходувной горелке. Скорость газовыделения

легко контролируется визуально. Процесс разложения происходит в расплаве пиросульфата. Образующиеся пары серного ангидрида собирают в оттянутую заранее пробирку, которую по окончании синтеза запаивают. Серный ангидрид собирается в виде белых игольчатых кристаллов.

Свойства. $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Бесцветные гигроскопичные моноклинные кристаллы, $t_{\text{пл.}} = 58,5^\circ\text{C}$, $d\ 2,10\ \text{г/см}^3$.

NaHSO_4 . Бесцветные триклинные кристаллы, $t_{\text{пл.}} = 186^\circ\text{C}$, $d\ 2,74\ \text{г/см}^3$.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Бесцветные кристаллы. $t_{\text{пл.}} = 402^\circ\text{C}$, выше 460°C разлагается.

SO_3 . Бесцветные моноклинные (α , β), ромбические (γ); $t_{\text{пл.}} = 16,8^\circ\text{C}$, $t_{\text{кин.}} = 44,7^\circ\text{C}$ (γ); $t_{\text{пл.}} = 32^\circ\text{C}$ (β); $t_{\text{пл.}} = 62,2^\circ\text{C}$ (α).

1.2.5. **Получение пиросернистокислого калия** (калий метабисульфит, калий пиросульфит) [5] с.135-136.

В фарфоровый стакан наливают (*под тягой*) отфильтрованный горячий ($90 - 100^\circ\text{C}$) раствор 100 г K_2CO_3 (ч.) в 55 мл воды. Через трубку с расширением на конце (например, форштос от холодильника Либиха), погруженную почти до дна стакана, пропускают (*под тягой*) SO_2 с такой скоростью, чтобы газ успевал оглощаться. Часть кристаллов выделяется уже в ходе реакции. Когда раствор окрасится в желто-зеленый цвет, ток SO_2 прекращают и смесь охлаждают до $25 - 22^\circ\text{C}$ (*не ниже!*).

Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством воды, насыщенной SO_2 , затем этиловым спиртом. Препарат сушат в токе воздуха при $20 - 25^\circ\text{C}$.

Выход 70 — 75 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Маточный раствор можно использовать вместо воды при повторном синтезе.

Свойства. Белые пластинчатые кристаллы моноклинной системы, $d\ 2,34\ \text{г/см}^3$. Реактив растворим в воде ($30,85$ при 20°C) и разбавленном этиловом спирте., нерастворим в этиловом эфире. В сухом воздухе $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ устойчив. При температуре красного каления разлагается.

Для характеристики полученного препарата можно провести окислительно-восстановительное титрование раствором перманганата калия (определение содержания $S(IV)$), а также pH-метрическое титрование раствора метабисульфита щелочью (для определения константы димеризации сульфит-иона и второй константы сернистой кислоты). Установить потерю массы при прокаливании навески и качественно подтвердить состав продукта прокаливания.

1.2.6. Получение кристаллического PbS. [4] т.3, с.845.

В то время как при осаждении растворов солей свинца действием сероводорода в присутствии кислоты получаются либо совершенно аморфные, либо частично кристаллические осадки PbS, при взаимодействии раствора тетрагидроксоплюмбата(II) натрия с тиомочевинной при нагревании образуется однородный кристаллический PbS с приблизительно одинаковыми размерами кристаллов.

75 г $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ растворяют в 1 л дистиллированной воды и добавляют к раствору столько твердого гидроксида натрия, чтобы выпавший вначале осадок $Pb(OH)_2$ количественно переходил в раствор в виде $Na_2[Pb(OH)_4]$. Одновременно готовят раствор 17 г тиомочевинной (чистой) в 1 л дистиллированной воды. После фильтрования сливают равные объемы обоих растворов и при перемешивании нагревают смесь в стакане до кипения. При 38—40 °C жидкость окрашивается в коричневый цвет, а при ~50 °C на дне и на стенках начинает образовываться блестящее зеркало PbS. Если зеркало при дальнейшем нагревании будет вызывать толчкообразное кипение жидкости, то раствор переливают в другой сосуд. Для полного выделения PbS жидкость необходимо кипятить в течение 10 мин. Тяжелый кристаллический осадок отсасывают, основательно промывают холодной водой до отсутствия щелочной реакции и высушивают в вытяжном шкафу. Выход количественный .

“Чистый для анализа “ препарат дает четкую рентгенограмму. Под микроскопом наблюдаются однородные хорошо образованные кристаллы.

Свойства. Свинцово-серый кристаллический порошок с металлическим блеском. $t_{пл.}$ 1114 °C; $t_{кип.}$ 1281 °C, d 7,57 г/см³ (22 °C). Кристаллическая структура типа В ($a = 5,936$ Å). Химические свойства такие же, как у обыкновенного аморфного и частично закристаллизованного препарата. Обладает свойствами полупроводника.

1.2.7. Получение кристаллического CdS. (“Chem. Educ.)

(Получение пленочных покрытий на основе кристаллического CdS.)

Аммиачный комплекс кадмия ($[Cd(NH_3)_6]^{2+}$) можно получить добавлением водного раствора аммиака к раствору соли кадмия (нитрат или сульфат). Выпавшая при добавлении первых порций аммиака основная соль растворяется в минимальном избытке аммиака с образованием аммиачного комплекса. К полученному таким образом раствору аммиачного комплекса добавляется раствор тиомочевина. При нагревании смеси образуется кристаллический осадок CdS. В разбавленный раствор можно поместить стеклянную пластинку (повесить вертикально предметное стекло для микроскопа). При комнатной температуре идет медленное осаждение сульфида кадмия на поверхности стекла (за ночь). Скорость осаждения зависит от концентрации раствора, pH раствора и температуры, при которой проводится процесс. Для полученных покрытий можно снять спектр пропускания, используя в качестве стандарта сравнения аналогичную чистую стеклянную пластинку. Из полученных результатов можно оценить ширину запрещенной зоны CdS.

Свойства. Порошок лимонно-желтого или оранжевого цвета. d 4,82 г/см³. Кристаллическая структура типа цинковой обманки ($a = 5,835$ Å) или типа вюртцита ($a = 4,142$ Å; $c = 6,724$ Å). При нагревании в парах серы до 700 — 800 °C кубическая форма переходит в гексагональную. При 18 °C в 100 мл воды

растворяется 0,13 мг CdS. Растворяется в концентрированных или теплых разбавленных минеральных кислотах.

1.3.Азот.

1.3.1. Получение азотной кислоты из селитры. [6] с. 116.

(нитрозилгидросульфат, нитрозилхлорид, нитрозил гексахлорстаннат (IV))

а)(*Опыт вести под тягой*). В реторту 1 положить 10 г нитрата натрия и прилить 10 мл 96%-ного раствора серной кислоты. Отверстие реторты заткнуть асбестом тампоном. Ванну для охлаждения приемника заполнить водой со снегом. Осторожно нагреть реторту. Что происходит? Чем объясняется появление бурых паров в реторте? Когда в приемнике соберется 10-15 мл азотной кислоты, прекратить нагревание реторты. Вылить полученную азотную кислоту в цилиндр на 25 мл, измерить объем, плотность (денсиметр) и рассчитать выход азотной кислоты (найти процентную концентрацию по таблице плотностей (Прил. II, табл. 18). Полученную азотную кислоту сохранить для следующего опыта.

Объяснить с точки зрения закона действующих масс, почему для получения концентрированного раствора азотной кислоты берут сухую селитру и концентрированный раствор серной кислоты? Почему необходимо реакционную смесь нагревать, но осторожно? Какова температура кипения серной и азотной кислот? Как ведут себя при нагревании растворы азотной кислоты различной концентрации? Каков состав азеотропной смеси азотной кислоты с водой?

б) Получение нитрозилсерной кислоты (гидросульфата нитрозония).

Собрать прибор (рис.94). К трубке для барботажа присоединить прибор для получения сухого диоксида серы. Налить в трехгорлую колбу 15 мл “дымящей” азотной кислоты и охладить ее смесью льда с солью. При сильном перемешивании механической мешалкой, имеющей затвор, заполненный концентрированной серной кислотой или вазелиновым маслом, пропускать

сквозь азотную кислоту ток сухого диоксида серы до образования значительного количества гидросульфата гидрозония. Необходимо следить за тем, чтобы температура охлаждающей смеси во время опыта была не выше 0 °С. При уменьшении исходного количества “дымящей” азотной кислоты до 8 мл реакцию можно проводить в двугорлой колбе без механической мешалки. Перемешивание в этом случае осуществляется за счет барботажа оксида серы (IV).

По окончании реакции добавить 20 мл ледяной уксусной кислоты и быстро перенести реакционную смесь на фильтр № 2 для фильтрования в инертной атмосфере. Отделить кристаллы гидросульфата нитрозония в атмосфере сухого воздуха, промыть их на фильтре ледяной уксусной кислотой, охлажденной до 5 °С, быстро перенести на предварительно взвешенное часовое стекло и поставить в эксикатор над оксидом фосфора (V).

Написать уравнение реакции. Взвесить сухие кристаллы и рассчитать выход в процентах.

Синтез удобнее выполнять в стаканчике или колбочке. Газ не пропускать через азотную кислоту, а подавать к поверхности. Перемешивание можно производить покачиванием (вращением) посуды. Учтите, что температура плавления уксусной кислоты - 18 °С, сушить нитрозилгидросульфат (от следов уксусной, азотной и серной кислоты) оксидом фосфора неэффективно.

в) Получение хлорида нитрозила взаимодействием гидросульфата нитрозония с хлоридом натрия. [6] с.126-127.

Собрать прибор (рис.95) (лучше воспользоваться двумя пробирками Вюрца рис.93). Заполнить систему сухим азотом. Внести в колбу 15 г свежеприготовленного гидросульфата нитрозила и 9 г мелкоизмельченного, сухого, предварительно прокаленного в тигле в пламени горелки хлорида натрия. Ловушку 2 оставить пустой, ловушки 3 и 4 поместить в охлаждающую смесь сухого льда с ацетоном. ($t_{\text{кип. NOCl}}$ 10,5 °С).

Нагреть колбу 1 с реакционной смесью на водяной бане. Когда закончится выделение хлорида нитрозония из реакционной смеси, перекрыть кран 5 и одновременно вынуть пробку из колбы, затем отставить водяную баню и снять охлаждение с ловушки 3. Обогревая ловушку 3 рукой, перегнать хлорид нитрозония в ловушку 4.

Испытать отношение хлорида нитрозония к воде. Какими свойствами обладает полученный раствор? Написать уравнения проведенных реакций.

г) Получение гексахлоростанната нитрозила.

Если в пробирку Вюрца (приемник рис.93) поместить раствор SnCl_4 в CCl_4 , то выделяющийся нитрозилхлорид растворяется в CCl_4 , образуя желтый осадок $(\text{NO})_2[\text{SnCl}_6]$.

1.3.2. Получение сульфата гидразина (гидросульфата гидрозония). [6] с.121-122.

(Опыт проводить под тягой!) Предварительно приготовить раствор гипохлорита натрия. Для этого в колбу емкостью 300 мл насыпать 100 г льда (приготовить из дистиллированной воды в морозильной камере холодильника) и прилить раствор гидроксида натрия (50 г гидроксида натрия растворить в 100 мл воды). Колбу поместить в баню со льдом. В охлаждаемый раствор пропускать в течение 2 ч хлор. Температура при пропускании хлора не должна подниматься выше 5 °С.

В стакан емкостью 250 мл, снабженный механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, доходящей почти до дна стакана, налить 30 мл 35%-го раствора гидроксида натрия. Охладить стакан смесью льда с хлоридом натрия, включить мешалку и внести катализатор — раствор 0,3 г пентагидрата сульфата марганца(II) или 0,1 г тетрагидрата хлорида марганца (II) в 1 мл воды. Приготовленный раствор охладить до 0 °С и внести в него 7 г мочевины. Понизить температуру до 5 - 7 °С ниже нуля и постепенно добавлять из капельной воронки 63 мл профильтрованного раствора гипохлорита

натрия, охлажденного до той же температуры. Температура даже в конце реакции не должна подниматься выше 10 °С.

По окончании прибавления раствора гипохлорита натрия реакционная смесь размешивать в течение 10 мин, затем медленно (2 °С в мин) нагревать раствор на водяной бане до 63-65 °С (термометр!), после чего реакционную смесь охладить до комнатной температуры.

В стакан налить 70 мл 50%-го раствора серной кислоты. При сильном механическом перемешивании добавить к нему из капельной воронки полученный раствор (*надеть очки!*). Температура при этом не должна подниматься выше 40-50 °С. Раствор охладить до 22-25 °С (не ниже!). Отфильтровать осадок сульфата гидразина. Промыть три раза водой порциями по 10 мл. Высушить в сушильном шкафу при 50-70 °С. Полученное вещество взвесить. Написать уравнения реакций. Рассчитать выход в процентах. Как убедиться в том, что полученный препарат — сульфат гидразина?

Для доказательства состава полученного продукта можно провести окислительно-восстановительное и кислотно-основное (рН-метрическое) титрование. Для этого готовят раствор (~0,05 М) по максимально точной навески объемом 100 мл. Для окислительно-восстановительного титрования отбирают аликвоту 5 мл, подкисляют серной кислотой и титруют 0,2 н раствором перманганата калия до появления устойчивой бледно-розовой окраски раствора. Для рН-метрического титрования отбирают аликвоту 20 мл и титруют 0,1 М раствором КОН. Полученные данные позволяют определить состав продукта, pK_b гидразина.

1.3.3. Получение нитрозилхлорида (гексахлоростанната нитрозила). [6] с. 125.

Собрать прибор, изображенный на рис.93 (две пробирки Вюрца, вставленные одна в другую). Приемник поместить в баню со льдом. На дно пробирки Вюрца поместить твердый нитрит натрия (*предварительно*

прокаленный) и сверху прилить несколько миллилитров POCl_3 (см. 1.4.3.). Осторожно нагреть содержимое пробирки на водяной бане и отогнать образующийся хлорид нитрозила в приемник. Написать уравнения реакции. Одну-две капли полученной жидкости перенести пробирку с небольшим количеством воды. Что образуется в растворе? Написать уравнение реакций.

Если в пробирку-приемник поместить раствор SnCl_4 в CCl_4 , то выделяющийся нитрозилхлорид реагирует, образуя осадок гексахлоростанната (IV) нитрозила.

1.3.4. Термическое разложение нитратов (KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$).

Навеску соли (KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) ~5 г прокалить в фарфоровом тигле на воздушной горелке. Навеску полученного растертого продукта растворить в воде, довести объем раствора до 100 мл. Аликвоты (10 мл) раствора отобрать в конические колбы. Первую пробу оттитровать 0,1 М раствором кислоты (серной или соляной), используя в качестве индикатора вначале фенолфталеин, а затем после обесцвечивания раствора при титровании добавить метилоранж и продолжить титрование до перехода окраски индикатора. Зафиксировать объемы кислоты, пошедшей на титрование в присутствии каждого индикатора. Вторую аликвоту подкислить разбавленной серной кислотой, добавить избыток иодида калия и оттитровать образовавшийся иод стандартным раствором тиосульфата натрия. Третью аликвоту, подкислив разбавленной серной кислотой, оттитровать стандартным раствором перманганата калия до появления устойчивой бледно-розовой окраски. На основании полученных данных оцените содержание в продуктах разложения оксида (пероксида), нитрита.

1.3.5. Натрий азотистокислый (натрий нитрит). [5] с. 245.

1. В фарфоровом тигле плавят 50 г NaNO_3 с 60 г свинца. По охлаждении сплав обрабатывают минимальным количеством горячей воды и растворившуюся окись свинца осаждают, пропуская CO_2 . Смесь охлаждают и отсасывают осадок, содержащий PbCO_3 , Na_2CO_3 и NaNO_3 . Фильтрат выпаривают досуха и остаток кипятят с 200-250 мл этилового спирта. Раствор отфильтровывают от нерастворившегося NaNO_3 и из фильтрата отгоняют спирт. Остается NaNO_2 в виде белого порошка.

Выход 30-35 г (75-78%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации “ч”.

2. Препарат квалификации “ч.д.а.” можно получить очисткой технического продукта.

Растворяют 100 г NaNO_2 (техн.) в 100 мл воды при 70-80 °С, вносят 1-2 г NaOH (ч.) для осаждения железа и фильтруют. Фильтрат упаривают до плотности 1,45, оставшийся раствор фильтруют и охлаждают до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы NaNO_2 отсасывают на воронке Бюхнера, промывают малым количеством холодной воды и переносят в банку с притертой пробкой. Маточный раствор при упаривании и кристаллизации дает еще значительное количество NaNO_2 , требующего перекристаллизации.

Выход 75 г (75%).

3. Высокопроцентный NaNO_2 можно получить при взаимодействии гидроксида натрия с этилнитритом.

В спиртовой раствор NaOH добавляют этилнитрит и смесь оставляют на 2 суток. Затем раствор переливают в колбу и отгоняют в вакууме летучие вещества. Остаток отфильтровывают (NaNO_2 с выходом 91-96%) и перекристаллизовывают из воды.

Полученный препарат содержит 95,5-99,8% NaNO_2 .

Свойства. Мелкие бесцветные или слабо-желтые кристаллы ромбической системы или лучисто-кристаллическая масса. $\rho_{\text{пл.}} 2,168 \text{ г/см}^3$. $T_{\text{пл.}} 271 \text{ °C}$. Реактив хорошо растворим в воде (44,9% при 19 °C), очень мало

растворим в абсолютном этиловом спирте. Кислотами разлагается с выделением NO и NO₂. Проявляет свойства окислителя и восстановителя.

Водный раствор имеет щелочную реакцию; поглощая из воздуха кислород, NaNO₂ в растворе постепенно переходит в NaNO₃. Сухая соль на воздухе устойчива.

1.4.Фосфор.

1.4.1. Получение трибромида фосфора взаимодействием красного фосфора с бромом. [6] с.140-141.

(Опыт проводить под тягой!) Собрать прибор (рис.106). Положить 4 г сухого красного фосфора в трехгорлую круглодонную колбу 1. Заполнить водой холодильник 2. Вытеснить воздух из прибора током сухого углекислого газа и закрыть зажимом трубку 4, подводящую газ. Из капельной воронки 3 приливать по каплям сухой бром. Какое количество брома следует налить в воронку? В течение опыта колбу необходимо встряхивать. Что оседает на стенках колбы? Прекратить реакцию, когда останется небольшая часть непрореагировавшего фосфора. Снять холодильник 2, отверстие закрыть пробкой.

Заменить капельную воронку дефлегматором с термометром и нисходящим холодильником (рис. 24). Осторожно нагреть колбу пламенем газовой горелки. Что происходит? Собрать фракцию, кипящую при 172-174 °С. Полученный трибромид фосфора перенести во взвешенную оттянутую пробирку и запаять *(надеть очки!)*. Взвесить ампулу вместе с остатками пробирки. Рассчитать выход в процентах.

Полученное вещество не надо запаивать. Отберите пипеткой (груша!) 1 мл полученной жидкости и перенесите ее в 100 мл мерную колбу, на 1/3 заполненную дистиллированной водой. После завершения процесса гидролиза доведите объем раствора до метки. Для рН-метрического титрования отберите аликвоту 5 мл полученного раствора, добавьте 25 мл

дистиллированной воды и оттитруйте на рН-метре 0,1 М раствором КОН. Из полученных значений рассчитайте соотношение Br/P в исследуемом препарате, оцените pK_1 и pK_2 для H_3PO_3 , рассчитайте значение экспериментальной плотности полученного препарата.

Свойства. [5] с.375. Бесцветная легко подвижная, остро пахнущая, чрезвычайно едкая жидкость, сильно дымящая на воздухе. Пл. 2,852 г/см³ при 15 °С. Т.пл. -40 °С, т.кип.172,9 °С. Растворима в диэтиловом эфире, ацетоне, хлороформе, бензоле, сероуглероде и четыреххлористом углероде. Водой реактив разлагается (с сильным выделением тепла), образуя H_3PO_3 и HBr , с этиловым спиртом выделяет бромистый этил.

1.4.2. Получение и разделение три- и пентахлоридов фосфора. [6] с.138.

(Проводить под тягой!). Промыть 10 г технического красного фосфора разбавленным раствором гидроксида натрия. Отфильтровать на воронке Бюхнера и высушить в вакуумном сушильном шкафу при температуре 70-80 °С.

Собрать прибор (рис.104, а). В пробирку 1 поместить 5 г очищенного сухого фосфора. Пробирку 2 охладить льдом. Вытеснить воздух из прибора током сухого азота (диоксида углерода). Пропустить ток сухого хлора, нагревая пробирку 1 на песчаной бане до температуры 250-300 °С (термометр!). Хлорирование вести таким образом, чтобы образующийся трихлорид фосфора равномерно отгонялся в приемник 2. Когда в пробирке 2 останется примерно 1/4 от взятого количества фосфора, закончить хлорирование.

Произвести рчистку “сырого” трихлорида фосфора. В пробирку 2 поместить 1,5-2 г сухого крапсного фосфора. Прприсоединить к пробирке 2 через стандартный шлиф дефлегматор с термометром и холодильником, снабженным приемником (рис.24). Через отраосток 3 заполнить прибор сухим азотом (дтоксидом углерода) и произвести перегонку трихлорида фосфора в токе азота, обогревая пробирку пламенем горелки. Собрать фракцию, кипящую

в интервале температур 75-77 °С. Перелить полученный трихлорид фосфора в сухую оттянутую пробирку. Пробирку запаять (*надеть очки!*). Ампулу с веществом сдать преподавателю.

Полученное вещество не надо запаивать. Отберите пипеткой (груша!) 1 мл полученной жидкости и перенесите ее в 100 мл мерную колбу, на 1/3 заполненную дистиллированной водой. После завершения процесса гидролиза доведите объем раствора до метки. Для рН-метрического титрования отберите аликвоту 5 мл полученного раствора, добавьте 25 мл дистиллированной воды и оттитруйте на рН-метре 0,1 М раствором КОН. Из полученных значений рассчитайте соотношение Cl/P в исследуемом препарате, оцените pK_1 и pK_2 для H_3PO_3 , рассчитайте значение экспериментальной плотности полученного препарата.

Свойства. Бесцветная, легкоподвижная жидкость, дымящая на воздухе. Пл. 1,556 г/см³. Т.пл. -92, т.кип. 76,6 °С. Смешивается с диэтиловым эфиром, хлороформом, бензолом и сероуглеродом, водой и этиловым спиртом разлагается.

Треххлористый фосфор вызывает раздражение слизистых оболочек.

1.4.3. Получение оксихлорида фосфора. [6] с.136.

Способ 1. Собрать прибор (рис. 93). Пробирку Вюрца можно заменить колбой Кляйзена. На дно пробирки (колбы) поместить 5 г пентахлорида фосфора, а сверху насыпать избыток оксида фосфора (V). Смесь перемешать стеклянной палочкой. Слегка подогреть содержимое пробирки (колбы) пламенем газовой горелки. Образующийся оксохлорид фосфора отогнать в приемник (охлаждение приемника льдом необязательно).

Способ 2. [5] с.380 - 381. В круглодонную колбу емкость 250 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 5 мл PCl_3 и *порциями не больше 0,5-1 г* вносят 33 г тонкорастертого $KClO_3$. Реакция протекает очень бурно, сопровождается сильным потрескиванием и даже появлением пламени.

Поэтому порцию KClO_3 можно добавлять только после окончания бурной реакции предыдущей порции KClO_3 с PCl_3 . По окончании реакции (последние порции KClO_3 не реагируют) жидкость переливают в колбу Вюрца и перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 105-108 °С.

Выход 105 г (94%).

Если в распоряжении имеется небольшое количество готового POCl_3 , то описанную выше методику можно несколько изменить, чтобы обеспечить более спокойное течение реакции.

В круглодонную колбу емкостью 100-150 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 16 г тонкорастертого KClO_3 и 20 г POCl_3 . В верхний конец холодильника вставляют свободно (без пробки) капельную воронку с 32 мл PCl_3 . Вначале PCl_3 добавляют редкими каплями (реакция протекает энергично, сопровождается вскипанием жидкости). Когда будет введено 15-20 мл PCl_3 скорость приливания можно несколько увеличить. По окончании реакции POCl_3 отгоняют на масляной бане, нагретой до 150 °С.

Выход 72,5 г (95,5%).

Свойства. Бесцветная, сильно преломляющая свет жидкость, с резким запахом, напоминающим PCl_3 . Пл. 1,675 г/см³. Т.пл. 1,2 °С, т.кип. 105 °С. Во влажном воздухе дымит.

Отберите пипеткой (груша!) 1 мл полученной жидкости и перенесите ее в 100 мл мерную колбу, на 1/3 заполненную дистиллированной водой. После завершения процесса гидролиза доведите объем раствора до метки. Для рН-метрического титрования отберите аликвоту 5 мл полученного раствора, добавьте 25 мл дистиллированной воды и оттитруйте на рН-метре 0,1 М раствором КОН. Из полученных значений рассчитайте соотношение Cl/P в исследуемом препарате, оцените pK_1 и pK_2 для H_3PO_4 , рассчитайте значение экспериментальной плотности полученного препарата.

Оставшийся POCl_3 можно использовать для реакций с нитритом (см. 1.3.3), нитратом, сульфитом, сульфатом.

1.4.4. Получение соли Грэма (циклогексаметафосфат натрия). [6] т. 2, с. 577-578.

~ 10 г $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нагревают в фарфоровом тигле сначала на газовой горелки до полного удаления кристаллизационной воды, а затем на воздуходувной горелке до полного расплавления соли. Полученный расплав выливают небольшими каплями на металлическую пластину.

После охлаждения кусочки расплава растирают в фарфоровой ступке в тонкий порошок (очки!), который можно хранить в тщательно закрытой посуде. Для исследования состава полученного продукта ~5 г порошка (навеска берется с максимальной точностью) растворяется в дистиллированной воде, раствор доводят до объема 100 мл в мерной колбе. (Растворение удобнее вести при перемешивании магнитной мешалкой раствора, постепенно добавляя порошок.)

Для определения размера цикла отбирается аликвота приготовленного раствора метафосфата, к нему прибавляется несколько капель сульфата натрия, и раствор титруется при перемешивании на магнитной мешалке стандартизированным раствором хлорида бария до появления устойчивой опалесценции раствора (черный фон, яркое боковое освещение). Из полученных данных можно рассчитать усредненный размер цикла.

Для исследования комплексообразования метафосфат-ионов с катионами Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} проводят потенциометрическое титрование раствора метафосфата стандартизированным раствором соответствующей соли (AgNO_3 , CuSO_4 , $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2$). Титрование проводится на рН-метре рН-340 с использованием металлических электродов (Ag, Cu, Zn). После добавлении каждой порции раствора соли к аликвоте раствора метафосфата проводится измерение рН и потенциала металлического электрода, подключенного к гнезду "Pt". Из полученных данных можно

оценить константу устойчивости соответствующего метафосфатного комплекса.

Свойства. Соль исключительно гигроскопична и уже при непродолжительном пребывании на воздухе становится влажной и клейкой. В воде растворяется *лишь медленно, хорошо растворяется только в теплой воде (30-40 °C) в воде*. Растворимость составляет при 20 °C 973,2 г/л и 1744 г/л (80 °C). Растворы этой соли дают осадки с солями магния, кальция, бария, свинца и серебра, *растворимые в избытке полифосфата*. pH 1%-ного раствора равен 6,2.

1.5. Сурьма, висмут.

1.5.1. Получение трихлорида сурьмы SbCl_3 (SbOCl , $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$). [4] т.2, 631, 633.

SbCl_3 . В стеклянную трубку 3 (рис.228) вносят несколько кусочков чистой сурьмы и через горло 2 двугорлой колбы 1 пропускают ток сухого хлора. Отверстие 4 держат открытым до тех пор, пока весь воздух из прибора не будет вытеснен более тяжелым хлором. Трубка 3 закреплена немного наклонно по отношению к колбе 1. После начала реакции (разогревание трубки 3) необходимо лишь время от времени добавлять в трубку свежие кусочки сурьмы, для чего вынимают пришлифованную пробку из отверстия 4. Закупорки трубки опасаться не следует, так как трихлорид вследствие присоединения хлора получается в виде жидкости. После того как в колбе 1 окажется достаточное количество сырого продукта, пропускание хлора прекращают и в колбу вносят несколько кусочков сурьмы. Затем колбу нагревают и наконец добавляют еще немного порошкообразной сурьмы, чтобы избавиться от остатков пентахлорида SbCl_5 . Далее трихлорид отгоняют от порошкообразной Sb . Чтобы получить особо чистый препарат, SbCl_3 можно далее подвергнуть еще и возгонке. Для этого двухлитровую колбу 1 (рис. 229)

ставят в кипящую баню и сверху охлаждают током воды. В колбу 1 вносят некоторое количество трихлорида сурьмы SbCl_3 . Когда на верхней холодной стенке осядет достаточное количество очень красивых кристаллов и в колбе не останется непрореагировавшего SbCl_3 , установку дают самостоятельно охладиться и затем вытряхивают легко отделяющиеся кристаллы в меньшую по размеру колбу 2, снабженную осушительной трубкой 3. Разумеется, вся установка должна быть тщательно высушена.

Свойства. М 228,1; бесцветное вещество; возогнаный SbCl_3 — длинные ромбические кристаллы. $t_{\text{пл.}}$ 72,3 °C; $t_{\text{кип.}}$ 221 °C; d 3,14 (20 °C). Гигроскопичен, дымит на воздухе, оказывает сильное разъедающее действие. В небольшом количестве воды растворяется, в большем количестве воды подвергается гидролизу с образованием SbOCl . Растворяется в холодном спирте, сероуглероде и эфире, а также в растворах хлоридов щелочных металлов с образованием хлорантимонитов (III). Высокая криоскопическая константа (18,4) и хорошая растворяющая способность в отношении многих веществ позволяет использовать SbCl_3 при определении молекулярных масс.

SbOCl . К 100 г трихлорида сурьмы приливают 70 мл воды, хорошо перемешивают и оставляют на несколько суток. Выделившиеся кристаллы отсасывают, отжимают, промывают эфиром и высушивают. Кристаллы большего размера получают нагреванием SbCl_3 с абсолютным спиртом в толстостенной ампуле при 150 °C.

Свойства. Бесцветные моноклинные кристаллы. Растворяются в соляной и винной кислотах и сероуглероде. При добавлении воды гидролизуются с образованием SbO_3 . При нагревании приблизительно до 250 °C образуется $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$, выше 320 °C — Sb_2O_3 (отщепление SbCl_3).

$\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. 10 г SbCl_3 растворяют в 20 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют полученный раствор 110-150 мл воды. Раствор оставляют стоять в закрытой эрленмейеровской колбе со шлифом при 50 °C.

Спустя 5-10 дней из раствора выделяются кристаллы миллиметровой величины. Их отсасывают, промывают эфиром и высушивают в эксикаторе.

Свойства. Бесцветные моноклинные кристаллы.

1.5.2. Пентахлорид сурьмы SbCl_5 ($(\text{H}_3\text{O})[\text{SbCl}_6]$, $(\text{NO})[\text{SbCl}_6]$). [4] т.2, с.632, 634.

В колбе Кляйзена со шлифами расплавляют трихлорид сурьмы. Один шлиф снабжен газоподводящей трубкой, через которую в расплав пропускают хлор, сначала при нагревании, затем на холоду. После насыщении жидкости хлором трубку заменяют капилляром и откачивают газ из колбы с помощью вакуумного насоса. Для удаления избытка хлора через жидкость просасывают ток тщательно осушенного над P_4O_{10} воздуха и после этого отгоняют продукт реакции при 14 мм рт.ст. При этом давлении SbCl_5 перегоняется при 68°C (выход 85%).

В качестве исходного вещества можно использовать сурьму, при этом промежуточный продукт — трихлорид сурьмы — не выделяют (см. 1.5.1.). Для этого прибор, изображенный на рис.228, несколько видоизменяют: газоотводную трубку, по которой поступает хлор делают длиннее, так чтобы она почти доставала до дна колбы 1. Смесь три- и пентахлорида сурьмы, образующаяся в трубке 3, насыщается затем в колбе 1 хлором и, после удаления избытка хлора, перегоняется в вакууме, как описано выше.

Свойства. Бесцветная, сильно дымящая на воздухе жидкость. $t_{\text{пл.}}$ $4,0^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}}$ 68°C (14 мм рт.ст.), 140°C (760 мм рт.ст.; разложение на SbCl_3 и Cl_2); d 2,346 (20°C). С небольшим количеством воды образует гидраты $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{SbCl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При добавлении значительного количества воды происходит гидролиз с образованием $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$. $p_{\text{пар.}}$ 6 мм рт.ст. (51°C), 9 мм рт.ст. (58°C).

$\text{H}_3\text{O}[\text{SbCl}_6] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$. Оксид сурьмы (III) Sb_2O_3 растворяют в двойном количестве концентрированной соляной кислоты и пропускают через раствор хлор до насыщения. После того как раствор приобретет зеленовато-желтый

цвет, его немного упаривают на водяной бане, пропускают через него хлороводород и затем оставляют на ночь при 0 °С для кристаллизации в чашке. Последнюю помещают в эксикаторе с серной кислотой (если возможно, кристаллизации способствуют, внося затравку). Выпавшие кристаллы отсасывают на нутч-филт্রে с пористой стеклянной пластинкой и многократно промывают ледяной концентрированной соляной кислотой. Из маточника и промывных вод путем упаривания можно выделить (после повторного пропускания хлороводорода) дополнительное количество кристаллов. Полученные кристаллы можно еще многократно перекристаллизовывать из концентрированной соляной кислоты (желательно оставлять кристаллы для затравок). Если к упариваемому раствору прибавлять хлорид калия вместо HCl, то из раствора кристаллизуется $\text{KSbCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в виде зеленоватых октаэдрических кристаллов.

Свойства. М 416,5. $\text{H}_3\text{O}[\text{SbCl}_6] \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ — зеленоватые, очень гигроскопичные кристаллические призмы. $t_{\text{пл.}}$ 44 °С. Выветривается над концентрированной серной кислотой; обрабатывая препарат SOCl_2 , можно получить также очень гигроскопичный $\text{H}_3\text{O}[\text{SbCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Хорошо растворяется в ацетоне, этаноле, ледяной уксусной кислоте и в небольшом количестве воды. В большом количестве воды происходит гидролиз. Растворы в спирте и ацетоне имеют нейтральную реакцию.

(NO)[SbCl₆]. (см. также 1.3.3.) К раствору 2 моль NOCl в небольшом количестве сухого CCl_4 , охлаждаемому смесью хлорида натрия и льда, приливают по каплям раствор 1 моль SbCl_5 также в небольшом количестве CCl_4 . Выпавший желтый осадок отсасывают, промывают небольшим объемом холодного CCl_4 и сушат в вакууме над P_4O_{10} .

Свойства. Желтые кристаллы; в токе углекислого газа при 150 °С возгоняется. В закрытой ампуле плавится при 170 °С. Разлагается во влажном воздухе.

1.5.3. Получение иодида сурьмы (III) (SbI_3). [6] с. 145-146.

(Опыт проводить в присутствии преподавателя, под тягой, вдали от огня!) В трехгорлую колбу 1 поместить 1 г тонкоизмельченной сурьмы и прилить 50 мл бензола. 3,5 г кристаллического иода растворить в минимальном количестве бензола. Поместить раствор в капельную воронку 2. Нагреть смесь в реакционной колбе 1 до кипения при помешивании. Нагревание вести на водяной бане, *пользоваться плиткой с закрытой спиралью!* Маленькими порциями прикапывать из капельной воронки раствор иода в бензоле, не прекращая нагревания. Нагревание продолжать еще 1-1,5 ч до полного растворения сурьмы. Оставить раствор на ночь в приборе, на другой день отфильтровать кристаллы иодида сурьмы (III). Если кристаллы не выпали и осталась непрореагировавшая сурьма, то необходимо нагревать раствор и профильтровать его горячим сквозь бумажный фильтр на воронке для горячего фильтрования.

Удалить раствор *(под тягой, вдали от огня!)* на водяной бане до появления кристаллической пленки. Охладить раствор до комнатной температуры. Отфильтровать выпавшие кристаллы, используя стеклянный фильтр № 3.

Полученные кристаллы иодида сурьмы (III) в фарфоровой лодочке поместить в конец кварцевой трубки (длиной 60-70 см), обогреваемой трубчатой электропечью. Пропустить через трубку ток сухого диоксида углерода, повысить температуру до 200 °C и поддерживать ее в течение 30-40 мин. Охладить прибор и перенести кристаллы, собравшиеся в холодном конце трубки, во взвешенный бюкс, взвесить и рассчитать выход в процентах.

Свойства. Красные гексагональные кристаллы. d 4,92 (17 °C). $t_{\text{пл.}}$ 170,5 °C, $t_{\text{кип.}}$ 401,6 °C. Растворяется в сероуглероде, бензоле, соляной и иодистоводородной кислоте.

1.5.4. Триоксовисмутат (V) натрия $\text{NaBiO}_3 \cdot \text{aq}$. [4] т.2, с.649.

170 г Bi_2O_3 взмучивают в 1,5 л 40%-ного раствора едкого натра и окисляют при температуре кипения и энергичном перемешивании путем постепенного приливания 400 г брома. Образовавшийся бурый осадок отфильтровывают, промывают 40%-ным раствором едкого натра и затем взмучивают осадок в 3 л воды. Полученную суспензию некоторое время встряхивают, пока окраска не перейдет из бурой через светло-коричневую в желтую. После отстаивания осадок фильтруют, вносят в 1,5 л 53%-ного раствора гидроксида натрия и кипятят в течение получаса с обратным холодильником. Образовавшийся бурый осадок после отстаивания хорошо фильтруется. Его промывают 50%-ным раствором NaOH , вносят еще во влажном состоянии в колбу с 3 л воды и встряхивают в течении некоторого времени. Когда желтый осадок отстоится, его отфильтровывают, хорошо промывают водой и, наконец, высушивают на глиняных тарелочках. Выход 170 г.

Свойства. Желтые тонкие иглы. Содержание воды переменное, колеблется от 3,5 до % молекул воды на формульную единицу. Реагирует с кислотами с частичным растворением и образованием высших оксидов висмута. На холоду в сернокислотном растворе окисляет ионы Mn(II) до перманганата. Формульная масса NaBiO_3 280,0.

1.6. Углерод, кремний, олово, свинец.

1.6.1. Получение цианата калия KCNO . (“Inorganic Syntheses”, v.2, p.87)

Тщательно смешивают 20 г тонкоизмельченного безводного карбоната калия и 23 г мочевины. Смесь нагревают в вытяжном шкафу в фарфоровой чашке на горелке, пламя которой постепенно увеличивают. Время от времени смесь необходимо уминать, но не перемешивать. Смесь частично плавится, причем выделяется большое количество аммиака.

Затем смесь становится почти твердой, потом снова расплавляется, образуя прозрачную жидкость. Когда поверхность расплава почти полностью

освободится от пузырьков, пламя убирают и проводят качественную пробу на карбонат. Если в расплаве содержится некоторое количество карбоната, то в него следует добавить 0,5 г мочевины и продолжать нагревание смеси. Когда расплав окажется свободным от карбоната, его переливают в сухую ступку, которую быстро вращают, пока кристаллы не начнут приставать к стенкам. Вещество легче растирать в горячем состоянии. Выход сырого KCNO составляет около 90%.

Очистка. 20 г тонкоизмельченного сырого цианата калия перемешивают с 20 мл воды при 50°C почти до полного растворения. К раствору добавляют 5-10 капель ледяной уксусной кислоты до нейтральной реакции по фенолфталеину. Затем теплый раствор быстро отфильтровывают в колбу на 250 мл и добавляют 50-60 мл спирта. После высаливания жидкость с кристаллами помешивают и дают выстояться около получаса. Затем кристаллы отделяют на стеклянном фильтре, промывают спиртом и эфиром. Продукт сушат в вакуумном эксикаторе над P_2O_5 .

Качественный анализ. Карбонат. Кончиком стеклянной палочки прикасаются к поверхности расплава цианата и образовавшийся слой твердого вещества растворяют в 2 мл дистиллированной воды. Добавляют 10 капель 0,1 М раствора нитрата бария. В течение 1 мин выпадает осадок углекислого бария, что указывает на присутствие карбонат-иона.

Ион аммония и мочевина. К раствору 0,1 г цианата в 2 мл дистиллированной воды добавляют несколько капель 0,1 М раствора сулемы. Смесь подщелачивают раствором едкого натра. Появление белого осадка указывает на присутствие иона аммония или мочевины. Появление желтого осадка окиси ртути указывает на отсутствие этих примесей.

Цианид. Раствор цианата, содержащий соль двухвалентного железа, подщелачивают раствором едкого натра, слегка нагревают, подкисляют и затем добавляют несколько капель раствора FeCl_3 . Образование берлинской лазури указывает на присутствие цианида.

Свойства. Бесцветные тетрагональные кристаллы. d 2,06 г/см³ (20 °C). Хорошо растворим в воде: 75 (25 °C) г на 100 г воды.

1.6.2. Получение циануровой кислоты (CONH)₃. [4] т.3, с.694.

Мочевину нагревают до 160-200 °C и полученный сырой продукт дважды перекристаллизовывают из горячей воды; после первого фильтрования к 1 л раствора добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты.

Продажную циануровую кислоту также очищают путем перекристаллизации.

Свойства. М 129,07. Бесцветное кристаллическое вещество, выделяется из воды в виде дигидрата. d 1,768 г/см³. $t_{пл.} > 360$ °C. Растворимость в воде 0,25 г на 100 г воды (17 °C), 0,35 г на 100 г этилового спирта (22 °C). Другие названия: 2,4,6-триокси-1,3,5-триазин; *симм*-триазинтриол; трициановая кислота.

1.6.3. Получение кристаллического кремния. [4] т.3, с.714.

Смесь 2 г свежеприготовленных алюминиевых опилок, 1,8 г предварительно прокаленного SiO₂ перетирается в фарфоровой ступке, добавляется 2,5 г порошка серы и помещается в железный тигель. В углубление, выдавленное в центре смеси засыпается иницирующий состав (Mg + BaO₂) и вставляется лента магния (или селитрованная бумажка). Тигель удобнее поставить в песчаную баню под тягой. Магний поджигается горячей лучиной. После завершения бурной экзотермической реакции, переходящей в спокойное горение серы, тигель закрывают крышкой. Когда тигель остынет, его содержимое извлекается, плотная масса спека дробится на маленькие кусочки. Получившийся кремний отделяется от остальных продуктов реакции. (Продукты реакции содержат сульфид алюминия, поэтому остатки синтеза нельзя выбрасывать в мусорные ведра!). Кусочки, содержащие кремний, очищают соляной кислотой до завершения выделения газов. Примеси оксидов кремния и алюминия отделяют взмучиванием в воде

или обработкой плавиковой кислотой (или раствором фторида аммония в соляной кислоте) в пластмассовой посуде. Кремний промывают водой и сушат. Для полученного препарата можно снять рентгенограмму.

Свойства. Хрупкие твердые темно-серые октаэдрические кристаллы; после полировки имеют голубовато-серый блеск; в мелкодисперсном состоянии — коричневый. $t_{пл.}$ 1410 °C; $t_{кип.}$ 2477 °C; d 2,33 (25 °C). Кристаллическая структура A4 (алмаз) ($a = 5,431$ Å). В кислотах, даже в HF, кремний не растворим; в щелочах растворяется с выделением H_2 .

1.6.4. Получение хлорида олова (IV) $SnCl_4$ ($(NH_4)_2SnCl_6$, $H_2SnCl_6 \cdot 6H_2O$, $(NO)_2SnCl_6$). [4] т.3, с.820-822.

Способ 1. Для получения $SnCl_4$ целесообразно пользоваться установкой схематически изображенной на рис. 272. Размеры установки должны быть выбраны в соответствии с количеством получаемого препарата. Реакционный сосуд 1 изготовлен из стекла дюран 50 или солидекс и присоединен с помощью припаянной к нему сливной трубки 4 к закрытому приемнику 3. Диаметр трубки 4 должен быть выбран таким образом, чтобы газ,двигающийся навстречу стекающей из сосуда 1 жидкости, мог свободно проходить через нее и далее выходить из трубки 5. Последняя соединена с вытяжным каналом через осушительную трубку с хлоридом кальция. Колба 2 служит предохранительным сосудом на случай обратного переноса жидкости. Сосуд 1 наполняют чистым гранулированным оловом до высоты на 1-2 см ниже отростка 4 и, если есть возможность прибавляют к нему в качестве инициатора реакции несколько мл $SnCl_4$, так чтобы конец газоподводящей трубки 6 был погружен в жидкость. Затем через трубку 7 пропускают быстрый ток чистого сухого хлора. Как только начнется реакция, сосуд 1 охлаждают, погружая его в воду, и регулируют поток хлора таким образом, чтобы образующийся $SnCl_4$ не нагревался до кипения. Наблюдающийся в некоторых случаях сильный разогрев находящегося под слоем жидкости олова не мешает. Сосуд 1 быстро

заполняется хлоридом олова (IV), который в дальнейшем перетекает в сосуд 3. Выход количественный. Таким способом можно легко получить несколько килограммов SnCl_4 в течение одного дня. Для удаления растворенного хлора сырой продукт из сосудов 3 и 1 выдерживают в течение некоторого времени, периодически встряхивая, над оловянной фольгой (станиолом) и, наконец, отгоняют от избытка металла в установке со шлифами без доступа влаги. Чистое вещество имеет $t_{\text{кип.}} 114^\circ\text{C}$.

Для получения небольших количеств тетрахлорида олова хлорирование можно проводить в пробирке Вюрца, отгоняя продукт в другую пробирку Вюрца.

Способ 2. В колбе со шлифом обливают кристаллический $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ дихлоридом сульфонила (хлористы тионилом), взятым в количестве, немного большем, чем рассчитано по реакции. Реакционную смесь нагревают в течение нескольких часов с обратным холодильником, к которому подсоединена осушительная трубка. По окончании реакции основную массу неизрасходованного SOCl_2 отгоняют на водяной бане, используя соответствующую пришлифованную насадку. Следы SOCl_2 , а также растворенные SO_2 и HCl удаляют, вакуумируя реакционную колбу при комнатной температуре. Полученный продукт очищают путем тщательного разделения на фракции на колонке (без доступа влаги воздуха) до тех пор пока не будет получена совершенно бесцветная средняя фракция, перегоняющаяся при 114°C .

Свойства. Бесцветная, дымящая на воздухе жидкость; поглощает влагу с образованием различных гидратов, и поэтому ее следует хранить в тщательно закрытых сосудах. $t_{\text{пл.}} -33,3^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} 113,9^\circ\text{C}$; $n_D^{20} 1,5112$. Растворяется в воде с сильным разогреванием; при этом происходит гидролиз с образованием коллоидного раствора оловянной кислоты. С сероуглеродом смешивается во всех отношениях; хорошо растворяется в этаноле, бензоле, толуоле и тетрахлориде углерода.

$\text{H}_2\text{SnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. 100 г чистого SnCl_4 помещают в круглодонную широкогорлую колбу и приливают к нему 66,1 г концентрированной соляной кислоты (d 1,19). Указанное количество кислоты содержит всю необходимую для проведения реакции воду. После прибавления кислоты наблюдается сильное разогревание реакционной смеси, сопровождающееся выделением газообразного водорода (*видимо, хлороводорода*). Когда реакция замедлится, колбу закрывают резиновой пробкой с двумя отверстиями. Через одно из них проходит газоподводящая трубка, доходящая до дна колбы, через другое — газоотводная трубка. Затем через колбу пропускают при комнатной температуре чистый сухой хлороводород. Содержимое колбы слегка взбалтывают, чтобы увеличить поглощение газа. После насыщения (привес около 8 г) подачу газа прекращают. Реакционную смесь охлаждают, погружая колбу в холодную воду. Вскоре из раствора начинают выделяться кристаллы, и через некоторое время все содержимое колбы затвердевает с образованием слоистой бесцветной массы. При использовании чистых исходных материалов продукт реакции получается также достаточно чистым. Далее его можно разделить на фракции различной степени чистоты. Для этого продукт расплавляют, а затем охлаждают до неполного затвердевания. Незастывшую часть сливают. Выход почти количественный.

Свойства. Бесцветные кристаллы в форме листочков. $t_{\text{пл.}}$ 19,2 °C; при несколько более сильном нагревании выделяется HCl . d 1,925 (27-28 °C). Очень сильно расплывается во влажном воздухе с выделением HCl и образованием $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Сохраняется без разложения в запаянных ампулах.

$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$, K_2SnCl_6 . Для получения хлоростаннатов чистый безводный SnCl_4 растворяют в почти равном по массе количестве воды и добавляют избыток 50%-ного насыщенного раствора $\text{M}^{\text{I}}\text{Cl}$. При охлаждении выделяются белые кристаллы $\text{M}^{\text{I}}_2\text{SnCl}_6$. В некоторых случаях раствор можно предварительно немного упарить. Для полноты осаждения смесь оставляют на некоторое время на льду, а затем отсасывают кристаллы на холоду. Их

промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают на глиняных тарелках в эксикаторе. В качестве исходного раствора можно использовать также концентрированный раствор $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, содержащий некоторое количество соляной кислоты.

Свойства. Белые кристаллические вещества, устойчивые на воздухе. Обе соли хорошо растворимы в воде; из разбавленных растворов при кипячении выпадает $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Характеристики приведены ниже:

Соединение	d, г/см ³	Структурный тип	Параметры решетки a, Å
$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$	2,39	K_2PtCl_6	10,060
K_2SnCl_6	2,71	K_2PtCl_6	10,002

1.6.5. Получение гексахлорп्लомбата аммония. [6] с. 159.

2,5 г хлорида свинца растереть в ступке с 5 мл концентрированной хлористоводородной кислотой (*под тягой!*). Образовавшийся раствор вместе с суспензией мелких кристалликов слить в стакан, оставшуюся в ступке массу хлорида свинца снова растереть в хлористоводородной кислоте и т.д. Суспензию перенести в две промывалки и пропустить через них ток хлора в течение 2-3 ч. Нерастворившийся осадок отфильтровать. Фильтраты слить в колбу емкостью 100 мл. Содержимое колбы охладить до 0 °С, затем прилить также охлажденный до 0 °С раствор 2 г хлорида аммония в 20 г воды. Колбу оставить на 2-3 часа в охлаждающей смеси. Выделившиеся из раствора кристаллы перенести на воронку с пористым стеклянным фильтром, отфильтровать, промыть 10 мл охлажденного спирта и высушить в сушильном шкафу при температуре 50 °С. Небольшое количество кристаллов перенести в пробирку и обработать водой. Что наблюдается? Написать уравнения проделанных реакций. Соль сохранить для получения тетрахлорида свинца. (*Кристаллы лучше не промывать, а после тщательного фильтрования высушить на воздухе.*)

Свойства. Лимонно-желтый устойчивый на воздухе кристаллический порошок. Кристаллическая структура типа K_2PtCl_6 ($a = 10,135 \text{ \AA}$). При нагревании до $70-80^\circ\text{C}$ окрашивается в оранжево-желтый цвет, а выше 130°C разлагается с образованием хлора, NH_4Cl и $PbCl_2$. Водой гидролизуетсся с выделением PbO_2 . Растворяется без разложения в 20%-ной соляной кислоте.

1.6.6. Оксид свинца (II, IV), кристаллический Pb_3O_4 (свинцовый сурик). [4] т.3, с. 841.

В отличие от продажных мелкокристаллических препаратов Pb_3O_4 , получаемых обыкновенно путем окисления оксида свинца или карбоната свинца кислородом воздуха при высоких температурах, макроскопические кристаллы Pb_3O_4 образуются при осаждении раствора тетрагидроксоплюмбата (II) калия раствором гексагидроксоплюмбата (IV) калия в сильно щелочной среде.

0,1 М раствор $K_2Pb(OH)_6$ готовят по одному из способов получения $Na_2Pb(OH)_6$, которые описаны в разделе “Гидроксосоли” (т.6, ч.III, гл. 32), и доводят этот раствор до ~ 9 н. по щелочи.

Одновременно готовят двойной объем 0,1 М раствора $K_2Pb(OH)_4$ также ~ 9 н. по щелочи. Для этого из раствора, содержащего соответствующее количество ацетата свинца, осаждают гидроксид свинца действием раствора гидроксида калия. Осадок отфильтровывают на нутч-филт্রে, промывают до нейтральной реакции промывных вод и растворяют в крепком растворе гидроксида калия. Все эти операции следует (ввиду опасности разложения препарата с образованием PbO) проводить непременно на холоду. Лучше использовать не натриевые, а калиевые соли, так как они более растворимы. После фильтрования оба раствора сливают в соотношении 1:2, хорошо перемешивают и оставляют при комнатной температуре для кристаллизации. Чтобы повысить число центров кристаллизации, целесообразно предварительно внести в сосуд, в котором ведут осаждение, немного

стеклянной ваты. Через некоторое время начинается выделение Pb_3O_4 , продолжающееся несколько дней. Продкт собирается на дне сосуда в виде тонкого красного кристаллического порошка. Кроме того он может осаждаться в форме многочисленных крупных блестящих кристаллов (палочкообразных) на стенках сосуда и на стеклянной вате. После завершения кристаллизации основную часть раствора сливают, а осадок отсасывают на стеклянном нутч-филт্রে. Кристаллы промывают абсолютным спиртом до отсутствия щелочной реакции фильтрата и, наконец, высушивают в вакуумном эксикаторе над гидроксидом калия. Полученный Pb_3O_4 имеет квалификацию “чистый для анализа”.

Гидроксоплюмбит калия $K_2Pb(OH)_6$ удобнее получать добавлением раствора нитрата свинца к концентрированному раствору гидроксида калия. Полученные кристаллы лучше промывать водой до удаления щелочности.

Еще более крупные монокристаллы можно получить из PbO_2 и гидроксида натрия в стальном баллоне в присутствии воды при 335-375 °С.

Свойства. Кристаллическая решетка тетрагональная ($a = 8,788 \text{ \AA}$; $c = 6,551 \text{ \AA}$). $t_{пл.} 830 \text{ }^\circ\text{C}$ (под давлением); $d 9,07$. При нагревании до $\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ переходит с отщеплением кислородом в PbO . Химические свойства те же, что и у обыкновенных мелкодисперсных препаратов. В продажу поступает под названием сурик.

1.6.7. Получение кристаллического PbS . [4] т.3, с.845.

В то время как при осаждении растворов солей свинца действием сероводорода в присутствии кислоты получаются либо совершенно аморфные, либо частично кристаллические осадки PbS , при взаимодействии раствора тетрагидроксоплюмбата(II) натрия с тиомочевинной при нагревании образуется однородный кристаллический PbS с приблизительно одинаковыми размерами кристаллов.

75 г $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л дистиллированной воды и добавляют к раствору столько твердого гидроксида натрия, чтобы выпавший вначале осадок $\text{Pb}(\text{OH})_2$ количественно переходил в раствор в виде $\text{Na}_2[\text{Pb}(\text{OH})_4]$. Одновременно готовят раствор 17 г тиомочевина (чистейшей) в 1 л дистиллированной воды. После фильтрования сливают равные объемы обоих растворов и при перемешивании нагревают смесь в стакане до кипения. При 38—40 °С жидкость окрашивается в коричневый цвет, а при ~50 °С на дне и на стенках начинает образовываться блестящее зеркало PbS . Если зеркало при дальнейшем нагревании будет вызывать толчкообразное кипение жидкости, то раствор переливают в другой сосуд. Для полного выделения PbS жидкость необходимо кипятить в течение 10 мин. Тяжелый кристаллический осадок отсасывают, основательно промывают холодной водой до отсутствия щелочной реакции и высушивают в вытяжном шкафу. Выход количественный. “Чистый для анализа” препарат дает четкую рентгенограмму. Под микроскопом наблюдаются однородные хорошо образованные кристаллы.

Щелочной раствор гидроксоплюмита удобнее получать добавлением раствора нитрата свинца к концентрированному раствору щелочи до появления осадка. По приведенной методике часто происходит выпадение кристаллических форм оксида свинца (II): желтого - массикота или красного - глета. Из рентгенограммы полученного кристаллического сульфида свинца можно определить преимущественную ориентацию кристаллов.

Свойства. Свинцово-серый кристаллический порошок с металлическим блеском. $t_{\text{пл.}}$ 1114 °С; $t_{\text{кип.}}$ 1281 °С, d 7,57 г/см³ (22 °С). Кристаллическая структура типа В ($a = 5,936 \text{ \AA}$). Химические свойства такие же, как у обыкновенного аморфного и частично закристаллизованного препарата. Обладает свойствами полупроводника.

1.6.8. Сульфид олова (II), кристаллический SnS . [4] с. 3, с.829.

Способ 1. Получение препарата из элементов нельзя провести в одну стадию, так как при высокой температуре часть серы испаряется раньше, чем вступает в реакцию. По этой причине необходимо брать избыток серы, а полученный на первой стадии продукт реакции сплавлять с дополнительным количеством серы до тех пор, пока не будет достигнут состав, приблизительно отвечающий формуле SnS . Полученный препарат очищают в потоке водорода.

В закрытую с одной стороны фарфоровую трубку вносят серу (несколько граммов) и нагревают ее в печи до $\sim 900^\circ\text{C}$. Затем в наполненную парами серы фарфоровую трубку порциями вносят смесь олова с двойным (по отношению к рассчитанному) количеством серы. При этом образуется частично расслоившийся плав, верхний слой которого содержит кристаллы SnS в форме крупных листочков, а нижний обогащен оловом. После охлаждения продукт измельчают, смешивают с таким же, как и в первый раз, количеством серы и вносят в нагретую трубку. Часто уже при повторном нагревании образуется однородный плав, состав которого примерно соответствует формуле SnS . В противном случае нагревание должно быть продолжено либо с добавкой, либо без добавки серы в зависимости от результатов анализа. Для очистки сырой продукт переносят в открытую с обеих сторон фарфоровую трубку и возгоняют его из лодочки в потоке водорода при температуре ярко-красного каления. При сравнительно низкой температуре отгоняется избыток серы, иногда содержащийся в продукте реакции. При более сильном нагревании испаряется чистый сульфид олова, который конденсируется вблизи лодочки в виде блестящих кристаллов.

Способ 2. В качестве исходного материала служит чистейший, совершенно безводный KSCN , который получают путем многократной перекристаллизации промышленного препарата из кипящего 96%-ного этанола с последующим просушиванием в вакууме при 100°C . Около 10 частей этой соли расплавляют в фарфоровом тигле под сильной тягой (*выделяется CO !*) и выдерживают при $\sim 450^\circ\text{C}$ до появления синей краски (*видимо, окраски*), после

чего постепенно вносят в расплав 1 ч. чистого SnO_2 . Реакция сопровождается сильным выделением газов. Перед каждой новой добавкой SnO_2 нужно выждать, пока не образуется прозрачный легкоподвижный расплав. Во время реакции температуру расплава не следует сильно повышать, иначе образовавшийся сульфид олова перейдет в K_2SnS_3 . После внесения последней порции SnO_2 нагревание продолжают в течение еще 15 мин и затем дают расплаву постепенно охладиться. Остаток после обработки серого плава водой представляет собой кристаллический сульфид олова SnS , по чистоте соответствующий квалификации “чистый для анализа”.

Свойства. Темная свинцово-серая кристаллическая масса с синеватым металлическим блеском; мягкая, легко растирается в порошок и оставляет след на бумаге; полупроводник (ширина запрещенной зоны 1,25 эВ). Кристаллическая решетка ромбическая ($a = 4,33 \text{ \AA}$; $b = 11,18 \text{ \AA}$; $c = 3,98 \text{ \AA}$). $t_{\text{пл.}}$ 880 °C; при затвердевании расплава в интервале 600—400 °C наблюдается заметное увеличение объема (полиморфный переход 584 °C), и поэтому тонкостенные сосуды разрываются; $t_{\text{кип.}}$ 1210 °C (в инертном газе); $d \sim 5,1$. Возгоняется без разложения в потоке водорода. При сильном нагревании на воздухе окисляется с образованием SnO_2 . В 100 г воды при 18 °C растворяется $1,36 \cdot 10^{-6}$ г SnS . Растворяется в концентрированной соляной кислоте и в желтом сульфиде аммония (полисульфиде аммония), вступая с ними в реакции.

KSCN — бесцветные гигроскопичные кристаллы: ромбические (α), тетрагональные (β, γ). d 1,89. $t_{\text{пл.}}$ 177 °C, выше 500 °C - разлагается.

1.6.9. Иодид олова (II) SnI_2 . [4] т.3, с. 824-825.

Способ 1. Чистое олово обливают в колбе со шлифом концентрированной иодоводородной кислотой, взятой в избытке. К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят смесь в течение продолжительного времени, пока весь металл не перейдет в раствор и не начнут выделяться красные кристаллы SnI_2 . Реакционную смесь охлаждают. Выделяющийся при этом в больших

количествах продукт отделяют на стеклянном фильтре с отсасыванием и для очистки перекристаллизовывают из спирта. Затем его высушивают в вакуумном эксикаторе над P_4O_{10} . При особо высоких требованиях к качеству препарата его можно подвергнуть дальнейшей очистки путем перегонки в высоком вакууме в кварцевой установке.

Способ 2. SnI_2 получают взаимодействием металлического олова с иодом в растворе соляной кислоты, причем во избежание окисления олова до $Sn(IV)$ реакцию целесообразно проводить в атмосфере инертного газа.

В колбе со шлифом, снабженной обратным холодильником, нагревают 10 г чистого олова с 14 г иода в 90 мл 2 М HCl до тех пор, пока не израсходуется весь металл. Затем к смеси прибавляют оставшееся олово порциями приблизительно по 0,5 г, пока раствор не окрасится в чисто светло-желтый цвет, а внесенное олово не будет сохранять металлический блеск в течение 10 мин после прибавления. Сразу же после этого раствор фильтруют в горячем состоянии. При охлаждении до комнатной температуры из него полностью выкристаллизовывается SnI_2 . Продукт отсасывают на стеклянном нутч-фильтре, промывают разбавленным раствором соляной кислоты и высушивают в вакууме над гидроксидом калия или силикагелем. Выход практически количественный.

В пробирку наливают соляную кислоту (5 М) добавляют иод и избыток олова (фольга). Смесь нагревают до осветления окраски. Горячий раствор сливают с избытка металла. После охлаждения раствора кристаллы отделяют на стеклянном фильтре.

Способ 3. SnI_2 осаждается при сливании водных растворов $SnCl_2$ и иодида калия приблизительно одинаковых концентраций. Препарат получается менее чистым, чем по способу 1.

Свойства. Красное кристаллическое вещество. Кристаллическая решетка моноклинная ($a = 14,17 \text{ \AA}$; $b = 4,535 \text{ \AA}$; $c = 10,87 \text{ \AA}$; $\beta = 92,0^\circ$). $t_{пл.} 320^\circ C$; $t_{кип.} 714^\circ C$; $d 5,28 (25^\circ C)$. В 100 г воды растворяется 0,96 ($19,8^\circ C$), 1,72 ($49,5^\circ C$) и

3,70 (97,3 °C) г SnI_2 . При нагревании растворяется также в хлороформе, сероуглероде и бензоле.

1.6.10. Иодид олова (IV) SnI_4 . [4] т.3, с. 825.

В колбе со шлифом к смеси 12 г гранулированного олова с 40 г иода приливают 75 мл тетрахлорида углерода. К колбе присоединяют обратный холодильник и осторожно нагревают. После того как реакция началась, баню, на которой велось нагревание, тотчас убирают. Когда кипение раствора прекратится, колбу снова нагревают до тех пор, пока не прореагирует весь иод. Это можно легко определить по изменению окраски жидкости из фиолетовой в оранжево-красную, а также по отсутствию в колбе окрашенных паров. Кроме того, стекающий из обратного холодильника конденсат становится окрашенным (*видимо, неокрашенным*). После этого холодильник удаляют, раствор нагревают до сильного кипения и быстро отфильтровывают от непрореагировавшего олова на обогреваемом нутч-фильтре. Остаток после фильтрования промывают 10 мл кипящего тетрахлорида углерода. Промывную жидкость объединяют с фильтратом. Выделившиеся после охлаждения раствора на бане со льдом кристаллы SnI_4 отсасывают. Еще одну фракцию SnI_4 можно получить при охлаждении предварительно упаренного фильтрата. Общий выход составляет около 44 г (90%). Продукт можно перекристаллизовать из тетрахлорида углерода.

Свойства. Оранжево-красные кристаллы октаэдрической формы. Кристаллическая решетка кубическая ($a = 12,273 \text{ \AA}$). $t_{\text{пл.}} 143,4^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} 348,4^\circ\text{C}$; $d_{4,5}$. Водой гидролитически расщепляется; растворяется без разложения в тетрахлориде углерода, хлороформе, сероуглероде, бензоле, этаноле, диэтиловом эфире и метилениодиде.

1.7. Бор.

1.7.1. Борид алюминия AlB_{12} . [4] т.3, с. 856-857.

Хорошо высушенную смесь 50 г B_2O_3 , 75 г серы и 100 г алюминия поджигают в шамотовом тигле с помощью смеси 7 г магниевого порошка и 5 г BaO_2 . После охлаждения плав извлекают из тигля, крупно измельчают и длительно кипятят с водой. Когда образовавшийся Al_2S_3 полностью прогидролизуется, твердые остатки отделяют и выбирают из них сплавленные частички (корольки). Насколько возможно, корольки отделяют от механических примесей и затем нагревают с соляной кислотой до тех пор, пока на дне сосуда не останутся лишь черные блестящие кристаллы очень чистого AlB_{12} (α -модификация).

Если к вышеназванной исходной смеси прибавить мелкий порошок угля, получают β -модификацию AlB_{12} , которая образуется в присутствии углерода, кремния и некоторых переходных металлов. Углерод встраивается в решетку борида алюминия; предельное содержание его в бориде отвечает составу $Al_3C_2B_{48}$. Для получения последнего используют следующую смесь: 130 г алюминия, 75 г серы, 60 г B_2O_3 и 2,5 г графитового порошка. Далее поступают, как описано выше. Углеродсодержащий β - AlB_{12} также можно выделить в виде хорошо образованных кристаллов.

Свойства. Параметры кристаллических решеток модификаций AlB_{12} приведены ниже:

	тип решетки	a, Å	b, Å	c, Å
α - AlB_{12}	тетрагональная	10,16	-	14,28
β - AlB_{12}	ромбическая	12,34	12,63	5,08
		6,17	12,63	10,16

β - AlB_{12} может быть использован как исходное вещество при получении других кристаллических боридов.

1.7.2. Нитрид бора BN. [4] т.3, с.873.

Способ 1. 1 часть тонкоизмельченной борной кислоты растирают с 2 частями чистого $Ca_3(PO_4)_2$. Порошок обезвоживают в гессенском тигле и

получают пористую смесь обоих компонентов. В крышке тигля имеется отверстие, в которое почти до дна вставлена глиняная трубка. Тигель нагревают в пламенной печи и пропускают через глиняную трубку умеренный поток аммиака. По окончании реакции содержимое тигля охлаждают, перемешивают с небольшим количеством воды и нагревают до кипения с соляной кислотой, взятой в количестве, необходимом для растворения фосфата. Оставшийся BN промывают путем декантации подкисленной водой до отсутствия в промывных водах ионов Ca^{2+} и PO_4^{3-} . Осадок фильтруют с отсасыванием, еще раз промывают водой, высушивают на глиняной тарелке и затем в вакуумном эксикаторе. Выход 80-90% в расчете на B_2O_3 . Полученный таким способом BN содержит небольшое количество B_2O_3 (несколько процентов).

Способ 2. К взятому с избытком жидкому аммиаку приливают по каплям в потоке водорода BBr_3 . После испарения аммиака белый, чувствительный к влаге остаток быстро переносят в трубку для сжигания и постепенно нагревают в потоке сухого аммиака до 750°C . Таким способом получают чистый BN с теоретическим выходом.

Способ 3. Газовую смесь, состоящую из водорода и BCl_3 , смешивают с избытком аммиака при 500°C в передней части кварцевой трубки. В средней части трубки температуру поднимают от 500 до 1000°C . Когда реакция закончится, аммиак продолжают пропускать при 1000°C еще в течение 1ч. этим методом также получают чистый BN.

Способ 4.

(“Анорганикум” под ред. Л.Кольдица, т.2, с.609, М., ”Мир”,(1984))

1 весовую часть плавленого тонкоизмельченного B_2O_3 хорошо перемешивают с 1,5—2 весовыми частями мочевины и нагревают в закрытом крышкой фарфоровом тигле (под конец до светло-красного каления). Образовавшуюся массу растирают и промывают с водой, к которой добавлено несколько капель

соляной кислоты. Затем смесь отсасывают и нитрид бора высушивают в сушильном шкафу.

Удобнее вместо оксида бора использовать борную кислоту в исходной смеси. Первичное нагревание провести в открытом тигле под тягой. Когда первоначальный расплав при нагревании даст твердый остаток, его перетереть, закрыть тигель крышкой и прокалить на воздуходувной горелке.

Свойства. Полученный при температуре ниже 1000 °С BN рентгеноаморфен или обладает слоистой структурой с большим числом вакансий. При последующем нагревании препарат превращается в BN с гексагональной кристаллической решеткой. $t_{пл.}$ 2800 °С; d 2,34. При очень высоких давлениях образуется BN с кубической структурой типа сфалерита ($a = 3,615 \text{ \AA}$). Медленно гидролизуются кипящей водой.

1.7.3. Фосфат бора BPO_4 . [4] т.3, с.879.

Для получения этого препарата смесь эквивалентных количеств чистых H_3BO_3 и H_3PO_4 нагревают до 80—100 °С или упаривают раствор обеих кислот, содержащий эквивалентные количества исходных компонентов, на водяной бане. Полученные таким образом аморфные вещества прокаливают при 1000 °С в течение 2 ч, после чего они полностью кристаллизуются. Вместо H_3PO_4 можно использовать $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, взятый в соответствующих количествах.

Свойства. Кристаллическая решетка тетрагональная ($a = 4,332 \text{ \AA}$; $c = 6,640 \text{ \AA}$). Плохо растворяется в воде, негигроскопичен; не растворяется в разбавленных кислотах; термически устойчив. Растворяется в едких щелочах.