

Второй семестр.

1. Щелочные металлы.

2.1.1. Получение гидрокарбоната натрия. [6] с. 167.

(получение карбоната натрия, гидролиз, определение чистоты продукта).

50 мл 10%-го раствора аммиака насытить при комнатной температуре хлоридом натрия. Профильтровать раствор, налить в колбу, закрыть ее неплотно корковой пробкой (*ватный тампон*) с газоотводной трубкой, доходящей почти до дна. Пропускать через полученный раствор диоксид углерода (из баллона или аппарата Киппа) до тех пор, пока не прекратится выделение осадка. (*Для дополнительного контроля за протекающими процессами можно поместить в колбу термометр и контролировать температуру раствора при пропускании CO_2 .*) Отделить кристаллы на воронке Бюхнера, промыть их этиловым спиртом и высушить при комнатной температуре на воздухе. (*Фильтровать удобнее на стеклянном фильтре, для удаления примесей промывать холодной дистиллированной водой. Для контроля примесей хлорид-ионов пробу гидрокарбоната растворить в воде, подкислить азотной кислотой и добавить раствор нитрата серебра.*) Написать уравнения реакций.

Познакомиться с величинами растворимости солей, которые могут образоваться в аммиачном растворе хлорида натрия, насыщенном диоксидом углерода. Объяснить последовательность процессов, происходящих в этой реакционной смеси.

Небольшое количество соли растворить в дистиллированной воде и проверить действие раствора на лакмус, фенолфталеин и универсальный индикатор. (*Часть раствора с добавленным фенолфталеином нагреть в стакане с водой.*) Объясните наблюдаемые явления.

Получение карбоната натрия. На дно фарфорового тигля поместить 0,5 г гидрокарбоната натрия и прокалить его на газовой горелке в течение 20-30 мин.

Полученное после прокаливания вещество (каков его состав?) растворить в воде и испытать отношение этого раствора к индикаторам: фенолфталеину, метилроту, универсальному индикатору. Что наблюдается?

Какая соль сильнее гидролизует: карбонат или гидрокарбонат натрия? Почему?

Написать формулы веществ, известных под названиями: сода кристаллическая, сода кальцинированная, сода двууглекислая, сода каустическая.

2.1.2. Получение гидроксида натрия из карбоната натрия. [6] с.166.
(кинети́ка превраще́ния).

Растворить в 100 мл воды 14 г безводного карбоната натрия (объем воды и навеску карбоната натрия можно варьировать). Аликвоту раствора соды (для данной концентрации ~0,1 мл) оттитровать 0,1 М раствором кислоты (соляной или азотной) сначала с индикатором фенолфталеином, затем (после обесцвечивания раствора) добавить 2-3 капли метилоранжа и продолжать титрование до перехода окраски. Записать оба полученных результата. Титрование лучше проводит при перемешивании раствора на магнитной мешалке, добавив к отобранной пробе 10 - 15 мл дистиллированной воды. Титрование повторить 2 - 3 раза до получения сходящихся результатов как в общих объемах раствора кислоты, пошедшего на титрование, так и соотношения 1:1 для объемов кислоты на каждой стадии титрования с разными индикаторами.

Раствор карбоната натрия поместить в плоскодонную колбу и поставить ее на магнитную мешалку, отрегулировать вращение мешалки и, зафиксировав время, всыпать навеску гидроксида кальция, превышающую стехиометрию на

~10%. В начале процесса через каждые 5 мин отбирать пробы для определения соотношения гидроксида и карбоната в растворе. Для этого, остановив вращение мешалки, отлейте 10 мл взвеси на сухой бумажный фильтр, помещенный на стеклянную воронку. Аликвоту фильтрата оттитруйте кислотой, используя оба индикатора. При перемешивании колба закрывается резиновой пробкой. Если соотношение меняется мало можно увеличивать время перемешивания. Остаток в колбе оставьте на ночь и проведите контрольное титрование через сутки (неделю).

На основании полученных данных постройте временную зависимость степени превращения карбоната в гидроксид. Определите равновесные концентрации гидроксид- и карбонат-ионов в растворе. Сравните эти значения с рассчитанными по данным произведений растворимости гидроксида и карбоната кальция.

Работу можно повторить, изменяя (уменьшая) исходную концентрацию карбоната натрия и/или избыток (увеличивая) гидроксида кальция.

2.1.3. Малорастворимые соли щелочных металлов. [6] с.167.

Карбонат лития. К 2-3 мл насыщенного (необязательно) раствора сульфата или хлорида лития прилить насыщенный (необязательно) раствор карбоната натрия. Что наблюдается? Написать уравнения реакций. Ознакомиться с растворимостью в воде карбонатов щелочных металлов.

(К раствору соли лития добавить раствор гидрокарбоната натрия. Раствор нагреть.)

Фосфат лития. К раствору соли лития добавить раствор гидрофосфата натрия. Смесь нагреть.

Малорастворимые соли натрия и калия (калиевой подгруппы и аммония).

1. К 0,5 мл нейтрального раствора какой-либо соли натрия прибавить несколько капель раствора цинкуранилацетата. Отметить цвет выпавшего осадка. Написать уравнение реакции. *(Эту реакцию можно проводить в*

капельном варианте под микроскопом и зарисовать огранку образующихся кристаллов.)

2. К 1 мл насыщенного (необязательно) нейтрального раствора какой-либо соли калия прилить раствор гидротартрата натрия или (и) перхлората натрия. Если осадок сразу же не выпадает, ускорить появление осадка трением стеклянной палочки о внутренние стенки пробирки. Написать уравнения реакций. (Рассмотрите и зарисуйте огранку кристаллов под микроскопом.)

Какие малорастворимые соли натрия, калия (калиевой подгруппы) и лития еще известны (см. учебник)? Какие реакции используются в промышленности для разделения щелочных металлов?

2. Магний, щелочноземельные металлы.

2.2.1. Основной карбонат магния, карбонат магния .[6] с.176, [5] с.220.

(зависимость состава от условий получения)

Осадок основного карбоната магния можно получить при сливании растворов карбоната натрия и сульфата магния. Можно исследовать состав осадка от порядка сливания реагентов (добавление раствора карбоната натрия к раствору сульфата магния или наоборот), температуры проведения процесса. Полученные осадки отфильтровать на бумажном фильтре, промыть дистиллированной водой до отсутствия в промывных водах карбонат- и/или сульфат-ионов. Высушить вместе с фильтром и отделить от бумаги в сухом состоянии.

Анализ (соотношение $\text{OH}^-/\text{CO}_3^{2-}$). _

Навеску тщательно растертого препарата поместить в коническую колбочку с 10 - 15 мл дистиллированной воды. Перемешивая на магнитной мешалке, оттитровать 0,1 М раствором кислоты (соляной или азотной) сначала в присутствии фенолфталеина, а затем с метилоранжем (аналогично 2.1.2).

Содержание магния.

Навеску основного карбоната прокалить в фарфоровом тигле на газовой горелке до постоянного веса.

Из полученных данных рассчитайте состав препарата.

Получение среднего карбоната магния.

а) [5] Чистую сухую двуокись углерода пропускают через трубку, заполненную основным углекислым магнием, нагретую до 150 - 220 °С. Реакцию ведут до тех пор, пока масса порошка не станет постоянной. Охлаждают в токе CO_2 .

б) Свежеполученную суспензию основного карбоната магния (тщательно отмытую от посторонних ионов) насыщают при комнатной температуре углекислым газом до полного растворения осадка. Полученный раствор оставляют при комнатной температуре на длительное время. Карбонат магния ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) кристаллизуется из раствора в форме блестящих игольчатых кристалликов, обычно срастающиеся в шарики или комочки. Полученные кристаллы могут быть отфильтрованы и их состав установлен, аналогично составу основного карбоната.

2.2.2. Перевод сульфата бария в растворимые соединения. [6] с.183.

(обменная реакция с карбонатом натрия).

Используя значения произведений растворимости сульфата и карбоната бария, оцените, в каких соотношениях надо взять сульфат бария и карбонат натрия (раствор), чтобы при достижении равновесия осадок - раствор сульфат бария мог полностью перейти в карбонат. Во сколько раз можно сократить расход карбоната натрия, если этот процесс проводить циклически: удаляя отработанный раствор карбоната и добавляя новую порцию?

Проведите этот процесс, взяв навеску сульфата бария ~2 г. Обменную реакцию можно проводить в химическом стакане на 100, время кипячения можно варьировать.

Содержание карбоната бария в полученном препарате можно определить титрованием суспензии полученного препарата 0,1 М раствором

кислоты (соляной или азотной) в присутствии метилоранжа до необратимого перехода окраски индикатора.

2.2.3. Сульфаты щелочноземельных металлов.

(Взаимодействие с концентрированными растворами тиосульфата натрия и сульфата аммония.)

Осадите сульфаты кальция, стронция, бария. Осадки отмойте декантацией. Проверьте растворимость полученных осадков в концентрированных растворах тиосульфата натрия и сульфата аммония.

2.2.4. Получение кристаллических модификаций карбоната кальция.

(Кальцит и арагонит.)

1. Через раствор гидроксида кальция пропустите ток очищенного углекислого газа до полного растворения выпадающего вначале осадка. Полученный раствор разделите на две части. Одну пробирку с раствором заткните ватным тампоном и оставьте на неделю, а вторую - нагрейте до кипения. Под микроскопом сравните огранку выпавших кристаллов. Если полученного осадка достаточно, сделайте рентген препаратов.

3. Алюминий.

2.3.1. Основной сульфат алюминия (со структурой Кеггина) $\text{Na}[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}](\text{SO}_4)_4$ (Acta Chim.Scand., 1960, v.19, p.769-897).

Навеска 1 г $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,0041 моль) растворяется в 100 мл воды и нагревается на водяной бане ~ до 80 °С. До 50 мл разбавляется 10 мл 1 М раствора NaOH и нагревается до ~80 °С. Нагретый раствор гидроксида натрия медленно, при перемешивании добавляется к раствору хлорида алюминия. При этом периодически появляется легкая опалесценция, исчезающая при перемешивании раствора. Полученный раствор выдерживается на водяной бане 30 мин. Раствор, содержащий 0,5 г $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды, нагревается до 80 °С и добавляется к горячему раствору соли алюминия. В случае выпадения осадка из горячего раствора его необходимо профильтровать

на воронке для горячего фильтрования. Раствор оставить на ночь (или на неделю) для кристаллизации. Выпавшие кристаллы отделить на стеклянном фильтре. Основной сульфат кристаллизуется в кубической решетке с параметром $a = 17,9 \pm 0,1$ А. Для полученного препарата можно сделать рентгенофазовый анализ.

Для уточнения процессов, протекающих при гидролизе солей алюминия можно провести рН-метрическое титрование алюмокалиевых квасцов щелочью.

Аликвоту раствора алюмокалиевых квасцов ($\sim 10^{-3}$ моль) перенесите в стаканчик на 100 мл, поставьте его на магнитную мешалку и опустите электроды рН-метра. Если объема раствора не хватает для погружения электродов, можно добавить отмеренный объем дистиллированной воды. Над стаканом укрепите бюретку на 50 мл, заполненную раствором 0,1 М КОН, так чтобы щелочь при добавлении не попадала на электроды. Начальный участок титрования (до выпадения осадка) лучше проводить, добавляя раствор щелочи по каплям (оцените объем капли для данной бюретки). После перемешивания раствора (установление равновесия) производится измерение рН. На втором участке - после образования осадка, рН раствора при приливании щелочи меняется незначительно ("плато") и можно увеличить объем добавляемого раствора щелочи до 0,5 мл. При возрастании значений рН добавляемый объем щелочи необходимо уменьшить. Титрование можно завершать после растворения осадка (и небольшого избытка щелочи). Полученный раствор можно оттитровать в обратную сторону раствором кислоты (0,1 М H_2SO_4) до исходного значения рН раствора алюмокалиевых квасцов

Можно провести обратное рН-метрическое титрование раствора щелочи раствором алюмокалиевых квасцов. В стаканчик на 100 мл наливают 50 мл 0,1 М раствора КОН, стаканчик помещают на магнитную мешалку и опускают электроды рН-метра. Бюретку с раствором алюмокалиевых квасцов укрепите над стаканом. Титрование проводите, фиксируя объем добавленного раствора и

значения pH после установления равновесия. В процессе титрования отметьте объем, при котором появляется осадок.

2.3.2. Безводный хлорид алюминия $AlCl_3$. ($NaAlCl_4$). [4] т.3, с.893-894, 896-897.

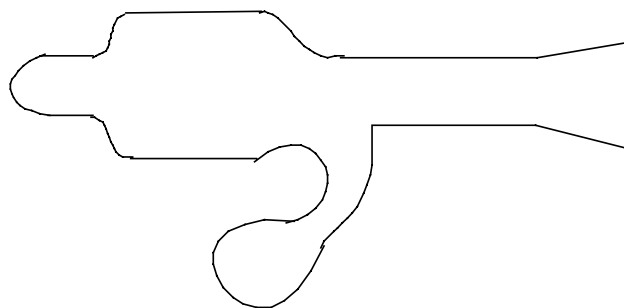
К концу широкой трубки (диаметром 25-40 мм) из тугоплавкого стекла с помощью пробки с двумя отверстиями присоединяют бутыл с широким горлом и трубку для ввода газа. Можно использовать также круглодонную колбу с длинным горлом, к которому достаточно близко примыкает реакционная трубка (тогда отпадает необходимость в пробке). Трубку помещают в электрическую печь. Во избежание закупорки трубки возгоном расстояние приемника от горячей зоны не должно превышать 8 см. Пробку защищают от нагрева асбестом. В реакционную трубку загружают фарфоровую лодочку с алюминиевыми стружками или опилками. Затем через трубку пропускают сухой HCl по направлению к приемнику. Соединительные шланги должны быть как можно короче. После вытеснения всего воздуха хлороводородом печь медленно нагревают до образования белого тумана. Затем усиливают нагрев и повышают скорость пропускания HCl, чтобы избежать преждевременной конденсации сублимата. Процесс ведут до полного взаимодействия металла.

Свойства. Бесцветные прозрачные кристаллы в форме гексагональных табличек. Структура моноклинная, псевдогексагональная ($a = 5,92 \text{ \AA}$; $b = 10,22 \text{ \AA}$; $c = 6,16 \text{ \AA}$; $\beta = 108^\circ$). $t_{\text{пл.}}$ 193°C (под давлением); $t_{\text{возг.}}$ 180°C ; d 2,465 (17°C), $d_{\text{ж}}$ 1,31 (200°C).

Тетрахлороалюминат натрия $NaAlCl_4$.

Для синтеза используют стеклянный прибор, схематически представленный на рис. 282, хорошо вымытый, высушенный и плотно закрытый.

Рис.282. Часть прибора для синтеза NaAlCl_4 .



В грушевидный сосуд с расширением (в потоке сухого N_2) помещают NaCl высокой чистоты и свежевозогнаный AlCl_3 , взятые в стехиометрических количествах. В нормальный шлиф вставляют трубку, оттянутую в капилляр. Прибор откачивают на диффузионном насосе и отпаивают, затем погружают по возможности полностью в масляную баню с температурой 200-240 °С. Хлорид алюминия, конденсирующийся на более холодной части прибора, отгоняют, нагревая открытым пламенем горелки. Когда реакционная масса превратится почти в прозрачный расплав, его горячим (через трубку) переливают в боковую колбу. при охлаждении продукт затвердевает.

Свойства. Бесцветное вещество. Структура ромбическая ($a = 10,36 \text{ \AA}$; $b = 9,92 \text{ \AA}$; $c = 6,21 \text{ \AA}$); Al - Cl в тетраэдре 2,12 Å. $t_{\text{пл.}}$ 156 °С.

Тетрахлороалюминат натрия можно получить в небольшой открытой ампуле, приготовленной из стеклянной трубочки (~ 100 мм). На дно ампулы помещается хлорид алюминия и сверху засыпается стехиометрическим количеством сухого хлорида натрия. Ампула закрывается ватным тампоном и помещается в песчаную баню (заполненная веществом часть ампулы целиком погружается в песок). Баня нагревается газовой горелкой до образования прозрачного расплава (температуру можно фиксировать термометром, помещенным в песок рядом с ампулой).

2.3.3. $\text{K}_3[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Inorg.Synth. v.1, p.36.

Гидроксид алюминия, полученный осаждением избытка раствора аммиака на раствор, содержащий 5 г гексагидрата хлорида алюминия (или нитрата алюминия), тщательно отмыть от образовавшихся ионов декантацией.

Полученный гидроксид перенести в фарфоровую чашку, помещенную на водяную баню. Осадок растворить при нагревании добавлением кислого оксалата калия (~ 7,7 г). Раствор упарить до объема 15-20 мл и при охлаждении закристаллизовать. Кристаллы отфильтровать на стеклянном фильтре и высушить на воздухе.

2.3.4. Ацетилацетонат алюминия. [4] т.3, с.912, Inorg.Synth. v.2, p.36.

К водному раствору нитрата алюминия при перемешивании приливают ацетилацетон в небольшом избытке, а затем постепенно — разбавленный раствор аммиака. При этом с количественным выходом выпадают кристаллы ацетилацетоната алюминия.

Свойства. Кристаллизуется в форме табличек или призм с перламутровым блеском. $t_{пл.}$ 192 - 194 °C; $t_{возг.}$ 140 °C (10 мм рт.ст.); в 1,27 (20 °C). При нагревании на воздухе разлагается. Не растворяется в воде; легко растворяется в спирте, эфире, бензоле. Может быть перекристаллизован из ацетона.

В 30 мл воды растворяют 5 г алюмокалиевых квасцов, 4 г мочевины и полученный раствор помещают в 50 мл колбочку со стандартным шлифом (14,5 мм). Добавляют 3 мл ацетилацетона (d 0,976 г/см³). К колбе присоединяют обратный холодильник. Раствор кипятить 30-40 минут. Образовавшийся ацетилацетонат алюминия отфильтровать на стеклянном фильтре, промыть дистиллированной водой и высушить.

Небольшое количество (~0,5 г) высушенного ацетилацетоната алюминия поместить в пробирку, закрепить ее в наклонном состоянии в штативе над асбестовой сеткой и осторожно нагреть горелкой. Кристаллы возогнанного ацетилацетоната алюминия можно рассмотреть под микроскопом.

4. Титан.

2.4.1. Тетрахлорид титана. ($\text{TiCl}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{TiCl}_6 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{TiCl}_6$). [6] с.191-192.

1.Получение тетрахлорида титана хлорированием титановой губки.

(Опыт проводится под тягой !) Собрать прибор (рис.114). В реакционную трубку из кварцевого стекла поместить 2 г титановой губки. Пропустить через систему ток тщательно осушенного с такой скоростью, чтобы был возможен счет пузырьков газа, проходящего через промывную склянку 5. После заполнения прибора хлором начать осторожно обогреть реакционную трубку в том месте, где лежит металл, при помощи газовой горелки со щелевой насадкой. Реакция идет с сильным раскаливанием металла. Необходимо регулировать пламя горелки. Чтобы тепло не рассеивалось, следует прикрыть трубку на металлом куском асбеста. Что наблюдается? Записать уравнение реакции.

После того как весь титан прореагировал, собравшуюся в приемнике жидкость перенести в прибор для перегонки (рис.24), опустив в колбу несколько стружек меди. Отогнать, нагревая колбу пламенем газовой горелки, фракцию, кипящую при температуре 136°C , в предварительно взвешенную колбу с пробкой. Взвесить колбу с веществом, рассчитать выход продукта. Изменился ли цвет продукта после перегонки?

Испытать отношение тетрахлорида титана (в отдельных стаканчиках) к воде и концентрированному раствору соляной кислоты. Что наблюдается? написать уравнение реакций.

(Предлагаемое исходное количество титана дает возможность получить только 7,9 г продукта или 4,6 мл, что явно недостаточно для выполнения этой работы.)

Свойства. Бесцветная или светло-желтая дымящая на воздухе жидкость. $t_{\text{пл.}} = -23^\circ\text{C}$; $t_{\text{кип.}} = 136,5 - 138,1^\circ\text{C}$. $d\ 1,726$.

2. Получение гексахлортитаната (IV) аммония.

К 0,5 мл полученного в предыдущем опыте тетраоксида титана прилить 5 мл хлористоводородной кислоты(1:1). Раствор охладить до 0 °С и добавить к нему 0,4 г хлорида аммония. не прекращая охлаждения, через раствор в течение 20 мин пропустить газообразный хлорид водорода. После этого перемешать реакционную смесь до прекращения образования осадка. Осадок быстро отсосать с помощью стеклянного фильтра №3 (без заключительного просасывания воздуха). Кристаллы высушить фильтровальной бумагой, поместить в стеклянный бюкс. Для длительного хранения смочить кристаллы несколькими каплями концентрированной хлористоводородной кислоты и поместить в закрытый сосуд.

(Используемое количество $TiCl_4$ слишком мало: максимальный выход - 1.35 г продукта. Растворять удобнее приливая $TiCl_4$ к концентрированной соляной кислоте (меньше разбрызгивание). Хлорид аммония лучше вносить в раствор до охлаждения, количество хлорида аммония необходимо увеличить (молярное соотношение в предлагаемой методике -1:1,64). Для полноты осаждения можно использовать раствор уротропина в концентрированной соляной кислоте без дополнительного высаливания хлороводородом. Полученный осадок необходимо тщательно профильтровать и высушить в эксикаторе. Высушенный продукт хранится хорошо.)

2.4.2. $[TiCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$

Титановую губку (3-4 г) растворить в минимальном количестве соляной кислоты. Из полученного раствора гидрат трихлорида титана (III) высолить газообразным хлороводородом при охлаждении стакана с раствором водой со льдом (снегом). Полученные кристаллы тщательно отфильтровать на стеклянном фильтре.

2.4.3. $K_3[Ti(C_2O_4)_3(H_2O)] \cdot nH_2O$. Acta Chim.Inorg.**174** (2)205-208(1990).

К 12 мл воды добавить 1,6 г мочевины. В полученный раствор внести 0,8 г гексагидрата трихлорида титана (III). Раствор нагреть до ~60 °С. Растворить 2,8 г моногидрата оксалата калия в 8 мл воды и добавлять его по каплям в раствор соли титана. Полученный раствор охладить до комнатной температуры. Выпавшие красно-коричневые кристаллы отфильтровать на стеклянном фильтре. (СДО 9 600 см⁻¹; 12 200 см⁻¹. XR - $a=20,746(3)$ Å; $b=11,532(2)$ Å; $c=7,328(7)$ Å; $Pnma$; $z=4$)

5. Ванадий..

2.5.1. Тетрахлорид ванадия. ($V_2O_5 \rightarrow V \rightarrow VCl_4 \rightarrow VCl_3 \cdot L$) [6] с.195, 197.

а) Получение ванадия алюмотермическим методом.

Оксид ванадия (V) тщательно просушить в сушильном шкафу при 120-130 °С (*прокалить в фарфоровом тигле на газовой горелке не доводя до температуры плавления*). Приготовить смесь из 10 г оксида ванадия (V) с 6,5 г алюминия в крупинках (*алюминия лучше брать даже меньше стехиометрии - на 10 г V_2O_5 - 4,9 г Al; избыток алюминия может давать интерметаллические соединения*). Смесь поместить в шамотовый тигель, как указано на рис.127.

Приготовить 16 г зажигательной смеси (см.22.3) (*достаточно 2-3 г*). В углубление, сделанное пробиркой, вставить ленту магния и засыпать отверстие зажигательной смесью. Тигель поставить в баню с песком. Опыт проводить на полу близ вытяжного шкафа (**надеть очки !**) (*лучше проводить эксперимент в вытяжном шкафу*). Осторожно поджечь ленту магния горячей лучинкой, вставленной в длинную стеклянную трубку (**в присутствии преподавателя**). После вспышки дать остыть расплавленной массе, разбить ее и вынуть “королек” металла.

Как относится ванадий к кислотам и щелочам?

Кусочки полученного металла бросить в пробирки с концентрированными и разбавленными растворами азотной, соляной и серной кислот.

б) Получение тетрахлорида ванадия из простых веществ. Металлический ванадий (~3 г), имеющий размер зерен ~2 мм (но не порошок!), в фарфоровой лодочке поместить в трубку 1 прибора (рис.114).

Вытеснить воздух из прибора током сухого хлора и проводить нагревание при температуре 300-350 °С в течение 1-1,5 часа. В качестве приемника использовать круглодонную колбу с аллонжем, соединенную со шлифом 3. К аллонжу присоединить хлоркальциевую трубку с осушителем. *(Приемником может быть пробирка Вюрца с хлоркальциевой трубкой).*

Очистить полученный продукт перегонкой в приборе (рис.75, б). Собрать фракцию, кипящую при 155 °С, определить выход продукта, отметить его цвет.

Несколько капель хлорида ванадия (IV) растворить в небольшом количестве воды. Каков цвет водного раствора, почему изменилась окраска исходного продукта? Записать уравнения реакций.

в) Получение сольвата хлорида ванадия (III) - $VCl_3 \cdot L$.

Полученный тетрахлорид ванадия растворить в сухом предельном углеводороде (гексан, гептан). К полученному раствору добавить полуторный избыток ацетонитрила. Раствор оставить для кристаллизации в закрытой посуде. Выпавшие темно-зеленые кристаллы отфильтровать на стеклянном фильтре, промыть сухим гексаном.

2.5.2. $VOCl_3$ *(гидролиз, pH-метрическое титрование продуктов гидролиза).* [6] с.196.

а) Получение оксид-трихлорид ванадия (V) и исследование его свойств.

Поместить 5 г ванадата аммония в фарфоровый тигель. Прокалить вещество до постоянной массы при температуре 500-600 °С в тигельной печи, пропуская туда через стеклянную трубку кислород из газометра *(можно прокалить в фарфоровом тигле на газовой горелке на воздухе, постоянно помешивая порошок).*

Собрать прибор (рис.25). Поместить полученный оксид ванадия (V) в колбу и добавить 10 мл свежеперегнанного хлорида тионила. Нагревать колбу на водяной бане (или слабым пламенем горелки через асбестовую сетку. Осторожно!) 1,5-2 ч. Заменить обратный холодильник на дефлегматор с наклонным холодильником (рис.24).

Отогнать фракцию, кипящую при температуре 126-127 °С, осторожно нагревая колбу открытым пламенем горелки. Перенести собранную жидкость во взвешенную оттянутую пробирку. **(Надеть очки, вещество запаковать в присутствии преподавателя !)** Взвесить ампулу с веществом и остаток пробирки. Рассчитать выход в процентах.

Гидролиз оксид-трихлорид ванадия (V). **(Опыт проводить под тягой !)** Налить в чашку 3-4 мл воды и прилить несколько капель оксид-трихлорид ванадия (V). Что при этом происходит? *(Отобрать пипеткой 1 мл $VOCl_3$ и перенести в мерную колбу на 100 мл с водой. Раствор довести до метки. Отобрать мерной пипеткой аликвоту для титрования в химический стаканчик. Поместить его на рН-метр и провести титрование 0,1 М раствором КОН. Из полученных данных определить состав вещества. Отметить при каких значениях рН происходят цветовые переходы в растворе.)*

2.5.3. Гексагидрат хлорида ванадия (III). $[VCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 3H_2O$.

а) Длительно хранившийся электролитический ванадий засыпают в концентрированный раствор соляной кислоты. В результате реакции оксидов, образовавшихся на поверхности металла с соляной кислотой и дальнейшего взаимодействия металла с образовавшимися продуктами растворения получается темно-зеленый раствор, при охлаждении которого выделяются кристаллы зеленого цвета. Если образование кристаллов не происходит, то можно провести высаливание раствором концентрированной соляной кислоты

или насыщением раствора газообразным хлористым водородом. Полученные кристаллы отделяются фильтрованием на стеклянном фильтре.

б) [4], т. 5, с. 1514.

7,5 г V_2O_3 , полученного восстановлением V_2O_5 водородом (методика на с.1522), растворяют путем многочасового кипячения в 200 мл концентрированной HCl. Раствор упаривают до объема 50 мл, охлаждают ($-10 \div -20$ °C) и насыщают газообразным HCl. Выпавший $VCl_3 \cdot 6H_2O$ зеленого цвета отсасывают на пористом стеклянном фильтре, растворяют в небольшом количестве воды и заново, осаждают при охлаждении и насыщении газообразным HCl (см. также гл. 22 [4], получение $TiCl_3 \cdot 6H_2O$).

2.5.2. $K_3[V(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$.

5 г $VCl_3 \cdot 6H_2O$ (получение 2.5.3.) растворить в 20 мл воды, добавить раствор аммиака до полноты осаждения гидроксида. Полученный гидроксид промыть декантацией. К осадку добавить 3,6 г щавелевой кислоты и 5,2 г моногидрата оксалата калия и нагреть смесь на водяной бане до полного растворения осадка. Если объем образовавшегося раствора велик, его можно упарить на водяной бане до объема $\sim 30 - 40$ мл. Раствор охладить. Выпавшие кристаллы отделить на стеклянном фильтре.

Свойства. Темно-зеленые призматические кристаллы. В электронном спектре фиксируются полосы d-d переходов: $16\,000\text{ см}^{-1}$ ($^3T_{1g} \rightarrow ^3T_{2g}$); 23099 см^{-1} ($^3T_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}(P)$). При нагревании на воздухе выше 300 °C образуется K_3VO_4 .

2.5.5. Триванадат калия KV_3O_8 . [4] т.6, с.1892.

Эту соль получают из раствора монованадата калия (KVO_3) при добавлении уксусной кислоты в количестве 1,4 моль на 1 моль ванадата.

В стакане, помещенном в водяную баню при 75 °С, растворяют 7 г монованадата калия в 25 мл воды. К горячему раствору, имеющему концентрацию по ванадию ~2 М, при сильном перемешивании прибавляют из бюретки 70 мл 1 М раствора CH_3COOH , причем носик бюретки должен быть погружен в раствор. Скорость прибавления раствора кислоты составляет 1 мл/мин.

Раствор красного цвета выдерживают в горячей бане и затем в течение ~15 ч охлаждают до комнатной температуры. Для кристаллизации раствор охлаждают до 0 °С. Кристаллы отсасывают, промывают небольшим ледяной количеством воды, а затем ацетоном.

Свойства. Оранжево-красные кристаллы в форме ромбов или шестиугольных пластинок, а иногда в виде более крупных бипирамид.

Если исходить из монованадата аммония, таким же образом можно получить **триванадат аммония** $\text{NH}_4\text{V}_3\text{O}_8$.

6. Хром, молибден, вольфрам.

2.6.1. Получение хромкалиевых (хромаммониевых) квасцов. [6] с.202.

В стакан емкость 50 мл налить 25 мл воды и растворить в ней 2,5 г бихромата калия. К смеси прилить раствор концентрированной серной кислоты (в полуторном избытке по сравнению с теоретическим расчетом). Смесь охладить сначала до комнатной температуры, а затем поставить в воду со льдом и по каплям из капельной воронки приливать этиловый спирт до тех пор, пока раствор не примет фиолетовую окраску (в качестве восстановителя можно также использовать сернистый газ). Следить за тем, чтобы температура не доходила до 40 °С. Почему? По окончании приливания спирта раствор оставить до следующего занятия. Написать уравнения реакции.

Выпавшие кристаллы отфильтровать и высушить на фильтровальной бумаге. Выбрать хорошо образованный кристалл, прикрепить его с помощью тонкой нити или волоса к стеклянной палочке и опустить в маточный раствор. В течение нескольких дней наблюдать, как растет кристалл. Рассмотреть форму кристаллов хромкалиевых квасцов под микроскопом и сравнить с кристаллами алюмокалиевых квасцов. Что произойдет, если кристаллы алюмокалиевых квасцов опустить в насыщенный раствор хромкалиевых квасцов?

Что называется изоморфизмом?

(Аналогичным способом, учитывая растворимость, исходя из дихромата аммония можно получить хромаммонийные квасцы. Для полученных соединений можно снять спектры видимой области: пропускания для растворов или диффузного отражения для порошка. В случае хромкалиевых квасцов можно провести рН-метрическое титрование раствора квасцов 0,1 М раствором КОН.)

2.6.2. Получение триоксالاتохрома (III) калия. [6] с.208.

Растворить 3 г оксалата калия и 7 г щавелевой кислоты 100 мл воды. К раствору добавить небольшими порциями при сильном перемешивании 2,5 г дихромата калия. По окончании реакции раствор упарить почти досуха и оставить для кристаллизации. Выпавшие кристаллы отфильтровать и рассмотреть их в отраженном и проходящем свете. Написать уравнение реакции.

(Для полученного соединения можно снять спектр поглощения раствора, сравнить расчетные спектральные параметры с аналогичными для гесаакваона Cr(III) - квасцы.)

2.6.3. Хлорид гексааквахрома (III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. [4] т.5, с.1586-1587.

(фиолетовый хлорид Рекуа)

а) В раствор 100 г нитрата хрома (III) $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл 38%-ной HCl при охлаждении льдом пропускают газообразный HCl до тех пор, пока не закончится выпадение $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$.

Кашицеобразную массу быстро отфильтровывают на большом стеклянном пористом фильтре и промывают небольшим количеством дымящей соляной кислоты. Кристаллы растворяют в разбавленной соляной кислоте (100 мл воды + 100 мл конц. HCl) и снова при охлаждении льдом осаждают пропусканием газообразного HCl. По окончании осаждения с осадка сливают зеленоватый раствор, а серо-синий хлорид три раза промывают путем декантации ацетоном и таким образом освобождаются от основного количества захваченной соляной кислоты и зеленого хлорида. Окончательно удаляют эти примеси, промывая продукт небольшим количеством ацетона на стеклянном пористом фильтре. Последние порции фильтрата должны быть бесцветными. Остатки ацетона удаляют промывкой абсолютным эфиром. В эксикаторе на H_2SO_4 соль освобождается от эфира и следов влаги. Выход ~72%.

б) Раствор 50 г зеленого гидрата хлорида хрома в 50 мл воды кипятят полчаса с обратным холодильником, причем изменения окраски раствора практически не наблюдается. Затем колбу охлаждают, поместив в баню с охлаждающей смесью, и пропуская газообразный HCl, периодически встряхивая колбу. При этом необходимо часто заменять охлаждающую смесь, с тем чтобы температура в колбе не поднималась выше 0 °C. После насыщения хлороводородом дают осесть на дно выпавшему мелкокристаллическому осадку и сливают с него сине-зеленый раствор. Осадок с помощью насыщенной на холоду соляной кислоты переносят на пористый стеклянный фильтр, быстро отсасывают, растирают на фильтре с ацетоном и промывают им до тех пор, пока не исчезнет зеленое окрашивание фильтрата. Как только весь ацетон, смачивающий осадок, испарится, соль растворяют в 20 мл воды; голубой раствор, если необходимо, фильтруют и в него при охлаждении холодной водой пропускают газообразный HCl до насыщения. Прекратив пропускание HCl, раствор помещают в баню с мелкоизмельченным льдом. Спустя некоторое время раствор становится почти бесцветным, а в осадок выпадают серо-голубые кристаллы хлорида. Кристаллы фильтруют через

стеклянный пористый фильтр, промывают ацетоном и сушат над H_2SO_4 . Выход 12 г.

в) 250 г хромовых квасцов растворяют в охлажденной соляной кислоте (1 л конц. HCl + 250 мл воды). Раствор фильтруют и при 10 - 15 °С насыщают газообразным HCl . При этом раствор становится почти бесцветным, и из него выпадает кристаллический продукт. Осадок отфильтровывают; с целью очистки его вновь растворяют в 175 мл воды и повторяют осаждение при 10 °С, как описано выше. Отфильтрованный осадок промывают сухим ацетоном и сушат над серной кислотой. Выход ~90 г.

Свойства. Серо-голубые кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Растворимы в воде (сине-фиолетовый раствор); хорошо растворимы в спирте; нерастворимы в ацетоне. Кристаллическая структура тригональная, пр.гр. $R\bar{3}c$ ($a = 11,90 \text{ \AA}$; $b = 11,97 \text{ \AA}$).

(Для полученного соединения можно снять спектр видимой области раствора (пропускание) или отражения на порошке.)

2.6.4. Хлорид пентааквахлорохрома (III) $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. [4] т.5, с.1588.

Получение $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 26,8 г зеленого гидрата хлорида хрома $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют ~27 мл воды, оставляют при комнатной температуре на 24 часа и затем добавляют смесь 10 конц. H_2SO_4 с 4 мл воды. Сульфат осаждается довольно быстро в виде светло-зеленых табличек.

Получение $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Концентрированный водный раствор сульфата, охлажденный до 0 °С, вливают в эфир (также при 0 °С) при одновременном пропускании тока сухого газообразного HCl . Выход >87%.

Свойства. Светло-зеленый мелкокристаллический очень гигроскопичный порошок, хорошо растворимый в воде, спирте и ацетоне. От других изомеров он отличается растворимостью в смеси равных объемов эфира и дымящей соляной кислоты. В эфире, насыщенном HCl , не растворяется.

2.6.4. Хлорид дихлоротетрааквахрома (III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. [7] с.315. (Зеленый хлорид Рекуа).

В колбе кипятят 10 г CrO_3 с 40 мл концентрированной HCl в течение 1 ч (**под тягой!**); содержимое колбы переносят в фарфоровую чашку для выпаривания и при нагревании насыщают хлороводородом, пропуская его через раствор. Примерно через 1 ч оставшуюся кашицеобразную массу отсасывают от жидкости и растворяют в равном количестве воды и еще раз насыщают хлороводородом. Через 3-4 ч выпавшие кристаллы вновь отсасывают и сушат в эксикаторе над серной кислотой в течение 2-3 ч.

Высушенный таким образом комплекс $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ взбалтывают с небольшим количеством сухого ацетона для удаления следов хлороводорода, промывают на фильтре сухим ацетоном и высушивают.

Продукт гигроскопичен, и потому хранить его в плотно закрытой склянке. Он несколько растворим в ацетоне.

(Для всех гидратов интересно сравнить спектры поглощения растворов и провести рН-метрическое титрование щелочью.)

2.6.7. **Тетратиоцианатодиаминокхромат (III) аммония**
 $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Тетрароданодиаминокхромат(III) аммония, соль Рейнеке). [4] т.5, с.1619.

Сплавляют NH_4SCN с $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, плав выщелачивают водой. Для этого 200 г (2,625 моль) NH_4SCN осторожно нагревают в эмалированной посуде (объем ≤ 1 л). Нагревание следует проводить по возможности равномерно, применяя несколько горелок с небольшим пламенем, а нагреваемое вещество перемешивать с запаянной с одного конца стеклянной трубкой, в которую вставлен термометр. Температуру повышают до 145 - 150 °С, пока соль частично не расплавится. Продолжая перемешивать, вносят небольшими порциями (по 2 - 3 г) тесную смесь 42,5 г (0,169 моль) тонкорастертого $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и 50 г (0,65 моль) NH_4SCN . После добавления 20 - 30 г смеси наступает довольно энергичная реакция, сопровождающаяся выделением аммиака: температура при этом повышается до 160 °С. Выключают горелки и

добавляют остаток смеси с такой скоростью, чтобы сохранялась температура ~ 160 °С.

Перемешивание продолжают в период охлаждения, одновременно счищая приставший твердый продукт со стенок сосуда. Еще теплым продукт растирают в порошок и в большом стакане обрабатывают 200 мл ледяной воды. Через 15 мин нерастворимый осадок по-возможности полно отделяют отсасывание от маточного раствора и, не промывая, вносят при перемешивании в 600 мл воды, нагретой до 60 °С и раствор фильтруют через воронку для горячего фильтрования.

При нагревании раствора выше 65 °С быстро происходит разложение, сопровождающееся голубым окрашиванием раствора и образованием HCN (**тяга!**). Горячий фильтрат помещают на ночь в холодильник и затем отфильтровывают выпавшие кристаллы. Маточным раствором повторно обрабатывают при 60 °С остаток от первого фильтрования и благодаря этому получают дополнительное количество кристаллической соли Рейнеке.

Путем упаривания маточного раствора до объема 60 - 70 мл при 40 - 50 °С под пониженным давлением можно получить еще ~3 г препарата.

Общий выход высушенной на воздухе соли Рейнеке составляет 60 -7- г, т.е. 52 - 57% теор.

Нерастворимый остаток после второй обработки (~ 30 - 35 г) состоит в основном из соли Морланда, т.е. тетратиоцианатодиаминахромата (III) гуанидиния.

Свойства. М 345.45 (моногидрат). Блестящие рубиново-красные пластинки, чувствительные к действию света. При высушивании при 100 °С теряют кристаллизационную воду и образуют ярко-красные кубики или ромбооктаэдры. Кристаллы обеих форм хорошо растворяются в холодной воде, спирте, ацетоне, а также в этилацетате, содержащем небольшое количество воды. Нерастворим в бензоле. В кипящей воде соль Рейнеке разлагается.

Примечание. Служит для выделения аминов, аминокислот, комплексных катионов и металлоорганических оснований, давая с ними труднорастворимые, большей частью хорошо кристаллизующиеся соли. Используется также в количественном анализе как реагент для определения меди и ртути (С.Мahr) и четвертичных ониевых катионов (F.Hein).

2.6.8. Октамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_8\text{O}_{26} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [4] т.6, с.1894.

24,7 г продажного препарата гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1500 мл воды и раствор нагревают до кипения. При перемешивании медленно приливают суспензию 14,4 г MoO_3 в 500 мл воды, поддерживая температуру 8- 90 °С. Перемешивая еще 3 - 4 ч, пока весь MoO_3 не растворится. При необходимости раствор профильтровывают. Прозрачный раствор упаривают в ротационном испарителе до объема 300 - 400 мл. Раствор оставляют при комнатной температуре на 2 - 3 дня. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают на воздухе. Выход 34 г.

Свойства. Большие бесцветные кристаллы, выветривающиеся на воздухе.

2.6.9. Мета -12-вольфрамат натрия $\text{Na}_6(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ [4] т.6, с.1895.

(Метавольфрамат натрия)

Способ 1. Раствор 20 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 200 мл воды нагревают до кипения и в него вносят порциями избыток желтой вольфрамовой кислоты $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Суспензию кипятят ~ 2 ч, причем кроме избытка вольфрамовой кислоты в осадок выпадают белые нерастворимые продукты. После кипячения и фильтрования раствора его pH равен ~ 3. Раствор упаривают на водяной бане и ставят для кристаллизации в эксикатор с H_2SO_4 .

Способ 2. В трехгорлой колбе с KPG-мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой нагревают до кипения раствор 40 г паравольфрамата натрия в 600 мл воды. В кипящий раствор по каплям прибавляют водную суспензию $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. При попадании каждой капли в

водный раствор происходит появление желтой мути, которая за счет образования метавольфрамата почти сразу исчезает. Скорость падения капель устанавливают таким образом, чтобы при падении следующей капли раствор уже был совершенно прозрачным. Окончание реакции узнают по появлению не исчезающего желтого окрашивания и помутнения раствора. Добавляют еще некоторый избыток $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и смесь кипятят ~ 2 ч. После этого отфильтрованная проба раствора не должна давать осадка при добавлении нескольких капель разбавленной (1 : 1) соляной кислоты. Реакционную смесь фильтруют через стеклянный пористый фильтр G3 и затем через мембранный фильтр №4. Раствор упаривают на водяной бане до сиропообразной консистенции, охлаждают в бане со льдом и вызывают кристаллизацию путем трения стеклянной палочкой о стенку. Выпавшую соль отфильтровывают и высушивают в потоке воздуха.

Свойства. Бесцветные бипирамидальные тетрагональные кристаллы. Легко выветриваются, при выдерживании над H_2SO_4 теряют почти всю кристаллизационную воду. Хорошо растворим в воде.

2.6.10. **12-Вольфрамат натрия $\text{Na}_{10}(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$** . [4] т.6, с.1894.

(Паравольфрамат натрия В)

Способ 1. 20 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют при нагревании в 40 мл воды и нейтрализуют 2 н. HCl , используя лакмус в качестве индикатора. Для этого необходимо взять $\sim 23,5$ мл раствора HCl (или 1,2 моль HCl на моль Na_2WO_4). Раствор должен иметь рН 6,8. Для кристаллизации раствор при комнатной температуре выдерживают в вакуумном эксикаторе с H_2SO_4 .

Способ 2. К 1,5 М раствору $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при энергичном перемешивании прибавляют порциями из бюретки 5 н. HNO_3 . Образующийся студенистый осадок геля WO_3 при перемешивании должен раствориться. Прибавление кислоты продолжают до достижения рН 6. Раствор отфильтровывают от коллоидных частиц на мембранном фильтре №4 и оставляют для кристаллизации при комнатной температуре. Кристаллы

отфильтровывают, тщательно промывают водой и высушивают на стеклянном пористом фильтре путем просасывания воздуха. В течение нескольких дней кристаллы выдерживают на воздухе между листами фильтровальной бумаги.

Свойства. Большие прозрачные или молочно-белые, триклинные кристаллы.

2.6.11. Оксопентахлормолибдат (V) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$. [4] т.5, с.1649.

Способ 1.

а) *Приготовление раствора MoO_3 .* 100 г MoO_3 растворяют при нагревании в 500 мл соляной кислоты (d 1,16), упаривают до объема 250 мл, фильтруют и добавляют соляную кислоту до объема 500 мл.

б) *Электролитическое восстановление.* 75 мл полученного раствора разбавляют равным объемом воды и подвергают электролизу с платиновым платинированным катодом (с поверхностью 5 см^2) при силе тока 2,5 А. В качестве анода служит гладкая свинцовая пластинка, погруженная в 5 н. HCl и отделенная от катодного пространства глиняной диафрагмой. Электролиз ведут до тех пор, пока на катоде не начнется выделение водорода.

Полученный красно-коричневый раствор упаривают в вакууме до объема 50 мл. К нему добавляют 9 г NH_4Cl в 30 мл воды и нагревают ~ 1 мин. В раствор при охлаждении пропускают хлороводород. Выпавшие изумрудно-зеленые кристаллы растворяют при 80°C в возможно меньшем количестве воды и при охлаждении снова насыщают HCl .

Способ 2.

Смесь 2 г $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и 15 мл конц. HCl при постоянном перемешивании нагревают до кипения и прибавляют 2 мл конц. иодоводородной кислоты. Раствор осторожно кипятят, пока иод весь не улетучится. Затем упаривают до состояния клейкой твердой массы, которую обрабатывают 15 мл конц. HCl , снова упаривают. Наконец клейкую массу растворяют в 15 мл кипящей конц. HCl . Образующийся светло-зеленый раствор концентрируют при слабом

кипении до объема 7 - 8 мл. Раствор охлаждают в смеси льда с поваренной солью и насыщают газообразным HCl. При этом выпадают светло-зеленые кристаллы, которые отфильтровывают и сушат над твердым КОН. Выход 2,5 г.

Свойства. М 325,32. Изумрудно-зеленые кристаллы октаэдрической формы. В воде растворяется, гидролизуясь и давая коричневый раствор. Парамагнитен, $\mu = 1,80$ м.Б. (30 °C).

(В способе 2 можно заменить иодоводородную кислоту стехиометрической навеской иодида аммония).

2.6.12. Гексахлоромолибат (IV) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_6]$.

Можно попробовать синтезировать аналогично методике 2.6.11. способ 2, увеличив количество восстановителя вдвое.

2.6.13. Пентахлороаквамолибдат (III) аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$. [4] т.5. с.1643.

Способ 1. Электролитическое восстановление раствора 10 г MoO_3 в 100 мл 8 н. HCl проводят в стакане на 600 мл, снабженном диафрагмой и ртутным катодом. Подвод тока к катоду осуществляется при помощи амальгмированной медной проволоки; в качестве катода используют угольный стержень. По окончании восстановления раствор, окрашенный в красный цвет (Mo(III)), осторожно отделяют от ртути путем декантации и упаривают в вакууме до объема ~ 50 мл. Затем прибавляют 6,2 г NH_4Cl в виде 10%-ного водного раствора и полученный раствор концентрируют при 70 °C под пониженным давлением, пока не начнется кристаллизация комплекса молибдена.

Способ 2. 3г $\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ и 2 г NH_4Cl смешивают с 50 мл 12 М HCl. Суспензию доводят до кипения и упаривают до объема ~ 10 мл. Образующийся прозрачный раствор красного цвета помещают по меньшей мере на 6 ч в баню со льдом. При этом выпадает кристаллический осадок кирпично-красного цвета, который отфильтровывают, промывают абсолютным этанолом и сушат в вакууме при 25 °C. Выход 75%.

Свойства. Кристаллы кирпично-красного цвета, устойчивые на воздухе при 25 °С; хорошо растворяются в воде; не растворяются в эфире. Водный раствор действует как сильный восстановитель.

(Синтез можно проводить подобно способу 1, используя восстановленный раствор аналогично 2.6.14.)

2.6.14. Получение гексахлоромолибдата (III) аммония.

Способ 1. [6] с.216-217.

Поместить в стакан емкостью 150 мл 5 г молибденовой кислоты ($\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), прилить к веществу 25 мл концентрированной хлористоводородной кислоты. Полученную смесь нагреть при перемешивании стеклянной палочкой на горелке (слабый огонь) через асбестовую сетку до полного растворения молибденовой кислоты и получения прозрачного раствора. Если раствор окажется мутным, профильтровать его через стеклянный фильтр.

Приготовить восстановитель — амальгамированный цинк. Для этого 7 г гранулированного цинка обработать (быстро) в конической колбе небольшим количеством (15 - 20 мл) 5н. раствора хлористоводородной кислоты и залить 0,5 л раствором хлорида или нитрата ртути в 1 н. растворе хлористоводородной (азотной) кислоты. Встряхивать или помешивать смесь в течение 10 - 15 мин, после чего промыть амальгамированный цинк сначала дистиллированной водой (**промывные воды, содержащие ионы ртути, в раковину не сливать!**), затем 1 н. раствором хлористоводородной кислоты. Необходимо следить за тем, чтобы цинк оставался покрытым жидкостью.

(Лучше использовать неамальгамированный цинк - новые гранулы).

Гранулированный цинк высыпать в раствор молибденовой кислоты и нагреть реакционную смесь на водяной бане до 30 °С. Поддерживать эту температуру до окрашивания раствора в красно-коричневый цвет (30 -50 мин).

Испытать раствор на присутствие соединений молибдена (V). Для этого в маленькой пробирке к красно-коричневому раствору прилить 2 - 3 мл

концентрированного раствора хлористоводородной кислоты. Если полученный раствор приобрел синее окрашивание, а при кипячении цвет его стал вишнево-красным, то соединения молибдена (V) отсутствуют.

Раствор, содержащий соединения молибдена (III), слить (декантировать) с гранулированного цинка в коническую колбу, добавить 2,5 г хлорида аммония и осторожно на асбестовой сетке с помощью горелки упарить до появления первых кристаллов. Охладить колбу со смесью до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы отсосать на стеклянном фильтре № 1, промыть 5 н. раствора хлористоводородной кислоты, а затем небольшой порцией (3 - 5 мл) смеси 5 н. раствора хлористоводородной кислоты и этанола (1:1), затем дважды этанолом (по 3 - 5 мл) и, наконец, 3 мл эфира. Сухие кристаллы перенести в заранее взвешенный бюкс. Взвесить вещество. Рассчитать выход.

Способ 2. [4] т.5, с.1642 - 1643.

2,5 г $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$ и 0,5 г NH_4Cl вносят в круглодонную колбу с 40 мл 12 М HCl . Кашицу нагревают до полного растворения, для чего обычно достаточно 20 мин. Нагревание прерывают и пропускают газообразный HCl , пока температура не опустится $\sim 50^\circ\text{C}$. Прибавляют 5 мл абсолютного этанола, раствор охлаждают в ледяной бане и в него продолжают пропускать HCl . После того как раствор полностью охладится и насытится HCl , колбу закрывают и оставляют в бане со льдом еще на 1 ч.

Розовые кристаллы отфильтровывают на воздухе и два раза промывают порциями по 10 мл абсолютного этанола. Окончательное высушивание производят в эксикаторе над KOH . Выход 1,95 г (70%).

Свойства. Розово-красные кристаллы, при комнатной температуре устойчивы на воздухе. Хорошо растворяются в воде.

2.6.15. а) $(\text{NH}_4)_3[\text{Mo}_2\text{Cl}_9]$. Ж. неорг. химии, т.33, с.525-527.

Способ 1. 3,6 г ZnCl_2 растворить в 2 мл 12 М HCl , к раствору присыпать 1 г мелкорастертого $(\text{NH}_4)_2[\text{MoCl}_5(\text{H}_2\text{O})]$, смесь нагреть до 60°C и перемешивать

в течение 2 ч в атмосфере CO_2 . После охлаждения реакционного раствора красный мелкодисперсный осадок отфильтровать, промыть небольшими количествами охлажденных до $0\text{ }^\circ\text{C}$ 12 М HCl , смесью 12 М HCl и этанолом, этанолом, диэтиловым эфиром. Выход 0,75 г (87%).

Способ 2. 10 г H_2MoO_4 растворить при нагревании в 40 мл 12 М HCl и восстановить гранулированным цинком до Mo(III) . Полноту восстановления проверить как в 2.6.14. Через полученный раствор пропустить хлористый водород в течение 4 ч (поглощается ~ 16 г HCl), добавить 55 г ZnCl_2 и 6 г растертого NH_4Cl и интенсивно перемешивать в течение 2 ч при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в атмосфере CO_2 . После охлаждения раствора до $0\text{ }^\circ\text{C}$ осадок отфильтровать, промыть как и способе 1. Выход 8,7 г (50%).

Свойства. Красный кристаллический порошок, кристаллизуется в форме гексагональных пластинок. Решетка гексагональная: $a = 7,127\text{ \AA}$; $c = 16,960\text{ \AA}$. $\mu = 0,85 - 0,71$ м.Б. ($T = 292\text{ K}$). Растворим в водных растворах соляной кислоты.

б) Ацетат молибдена (II) $[\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]$. [4] т.5, с.1656.

Способ 1. 0,5 г $(\text{NH}_4)_3\text{Mo}_2\text{Cl}_9$ растворить в 3 - 4 мл 2 М соляной кислоты, охладить до $0\text{ }^\circ\text{C}$ и добавить 3-4 гранулы цинка. В процессе восстановления окраска раствора становится вишнево-красной. Приготовить при $0\text{ }^\circ\text{C}$ насыщенный раствор ацетата натрия. К 5 мл раствора ацетата натрия прилить восстановленный раствор молибдена. Выпадает желтый осадок ацетата молибдена (II). Осадок отфильтровать и высушить.

Способ 2. Все операции проводят в атмосфере азота, очищенного от кислорода. В круглодонной колбе нагревают 2 г Mo(CO)_6 с избытком ледяной уксусной кислоты, к которой добавлено немного уксусного ангидрида. Образующийся при реакции ацетат осаждается в виде желтых кристаллов. Как только выделение CO и H_2 закончится (работу надо выполнять в хорошо работающем вытяжном шкафу !), нагревание прекращают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают в отсутствие воздуха и влаги, промывают теплым,

не содержащем воздуха этанолом, затем абсолютным эфиром и сушат в вакууме. Выход ~ 1,5 г.

Свойства. Желтые кристаллы, жадно поглощающие влагу с образованием гидрата зеленого цвета. Диамагнитны. Не растворяются практически во всех обычных растворителях. Даже в атмосфере защитного газа при комнатной температуре идет медленное разложение.

в) Октахлородимолибдат (II) тетракалия $K_4[Mo_2Cl_8]$. [4] т.5, с.1656.

100 мл конц. HCl в колбе Эрленмейера охлаждают до 0 °C и дополнительно насыщают газообразным HCl. Прибавляют 2 г димолибдентетраацетата (2.6.15. б) и 2,8 г KCl. Взвесь перемешивают в течение 1ч при 25 °C; при этом образуется светло-красный осадок $K_4Mo_2Cl_8$, который отфильтровывают на стеклянном пористом фильтре, промывают абсолютным спиртом и сушат в вакууме при 25 °C. Выход 2,4 г (80% теор.).

Свойства. Светло-красное кристаллическое вещество, не меняющееся на воздухе. Не растворяется в метаноле, этаноле, диметилсульфоксиде и диметилформамиде. В воде растворяется с разложением.

2.6.16. Хлорид молибдена MoO_2Cl_2

Смесь (предварительно прокаленных) хлорида натрия и оксида молибдена поместить в фарфоровую лодочку (удобнее брать избыток хлорида натрия по сравнению со стехиометрией). Лодочка помещается в начале длинной (~ 1 м) кварцевой (или тугоплавкого стекла) трубки. Через трубку пропустить медленный ток тщательно осушенного воздуха. Конец трубки с фарфоровой лодочкой нагревается воздушодувной горелкой (или газовой горелкой с насадкой, прикрыв сверху трубку куском асбеста). Светло-желтые кристаллы хлорида молибдена осаждаются вдоль трубки. Наличие синих или зеленых оттенков свидетельствует о следах влаги внутри системы. Полученный продукт легко извлекается из трубки длинной стеклянной палочкой, помещается в предварительно взвешенный бюкс. На воздухе

кристаллы достаточно быстро поглощают влагу, образуется более светлый моногидрат хлорида молибдена.

2.6.17. 6-Молибдохромат (III) аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{CrMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6]\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 4 - 7$).

[4] т.6, с.1901.

К нагретому до кипения раствору 12 г $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл воды прибавляют по каплям при перемешивании раствор 30 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 110 мл воды. При этом цвет раствора медленно меняется от зеленого до сиреневого. рН раствора поддерживают на уровне 4,5 путем добавления разб. H_2SO_4 . При охлаждении выкристаллизовывается соль розового цвета.

Свойства. М 1197,7 ($7\text{H}_2\text{O}$). Розовые четырехугольные пластинки или чешуйки. Хорошо растворяется в горячей воде.

(Для полученного препарата желательно получить спектр в видимой области: диффузного отражения для порошка или пропускания для раствора.)

7. Марганец

2.7.1. Манганат (VI) калия K_2MnO_4 . [4] т.5, с.1687.

10 г KMnO_4 и 30 г гидроксида калия в 50 мл воды кипятят в открытой колбе Эрленмейера на 250 мл до тех пор, пока раствор не окрасится в чисто зеленый цвет. К раствору добавляют воду до исходного объема раствора и ставят на лед. Выпавшие черно-зеленые с фиолетовым оттенком кристаллы собирают на фильтре из енского стекла, промывают при сильном отсасывании небольшим количеством 1 н. раствора гидроксида калия и сушат над фосфорным ангидридом. Соль можно перекристаллизовать из разбавленного раствора гидроксида калия с последующим упариванием раствора в вакууме.

Свойства. М 197,1. Растворимость ($20\text{ }^\circ\text{C}$) в 2 н. растворе гидроксида калия 224,7 г/л; в 10 н. растворе гидроксида калия 3,15 г/л. Кристаллическая решетка ромбическая, пр. гр. Pnma ($a = 7,66\text{ \AA}$; $b = 5,89\text{ \AA}$; $c = 10,33\text{ \AA}$).

2.7.2. Хлорид калия-марганца (III) K_2MnCl_5 . [4] т.5, с.1689.

Для получения K_2MnCl_5 5 г порошка $KMnO_4$ вносят при встряхивании в 50 мл ~ 40%-ного раствора соляной кислоты (d 1,19). Образующийся мелкий коричневый осадок при частом встряхивании постепенно растворяется; при этом наблюдается интенсивное выделение хлора. Реакционную смесь оставляют стоять в течение 2 ч, затем раствор сливают, отделяя таким образом от небольшого количества черного осадка K_2MnCl_6 . К темному красно-коричневому раствору приливают по каплям при помешивании концентрированный водный раствор KCl до тех пор, пока раствор не станет лишь слабоокрашенным. Кристаллический коричневый осадок K_2MnCl_5 отсасывают и сушат над гидроксидом калия.

2.7.3. 9-Молибдоманганат (IV) аммония $(NH_4)_6(MnMo_9O_{32}) \cdot 6H_2O$. [4] т.6, с.1905.

Способ 1. 30 г гептамолибдата аммония $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ растворяют в 300 мл воды. Этот раствор подкисляют серной кислотой до pH 4,5 - 4,0, после чего добавляют свежеприготовленный раствор 2,9 г $KMnO_4$ в 200 мл воды. Перемешивая раствор, его нагревают до 70-80 °C. Медленно по каплям (1 капля в 5 сек) прибавляют 3%-ный H_2O_2 до тех пор, пока фиолетовая окраска перманганата не перейдет в красно-коричневую. (Т.к. в процессе восстановления перманганата происходит уменьшение кислотности стоит добавить в раствор перекиси водорода необходимое количество кислоты.) Раствор фильтруют горячим. (Если это действительно необходимо.) Ставят на ночь в холодильник и отфильтровывают выпавшие кристаллы. Их промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают на воздухе. Выход 25 г.

Способ 2. Производят окисление Mn^{2+} в азотнокислом растворе молибдата действием пероксидисульфата.

Свойства. М 1646,7. Блестящие ромбовидные кристаллы с цветом от оранжево-красного до коричнево-красного. Хорошо растворяется в горячей воде.

(Наиболее интересными для этого вещества являются спектры видимой области: спектры пропускания раствора.)

2.7.4. 13-Ванадоманганат (IV) калия $K_7(MnV_{13}O_{38}) \cdot 18H_2O$. [4] т.6, с.1908.

Способ 1. 23,6 г V_2O_5 и 18,0 г K_2CO_3 вносят в 1000 мл воды и затем при перемешивании нагревают до 60-80 °С. Для ускорения растворения V_2O_5 добавляют 1 - 2 мл 30%-ного H_2O_2 . После того как все количество V_2O_5 растворится, избыток H_2O_2 разлагают кипячением и горячий раствор фильтруют. Горячий фильтрат подкисляют до pH 5-4, добавляя по каплям и при энергичном перемешивании 1 н. HNO_3 . К этому раствору, нагретому до 60-70 °С, медленно прибавляют по каплям, интенсивно перемешивая, два раствора: свежеприготовленный раствор перманганата калия (3,2 г $KMnO_4$ в 200 мл воды) и 100 мл 1%-ного H_2O_2 .

После прибавления растворов перемешивают еще в течение 15 мин, а затем упаривают раствор в ротационном испарителе до объема 400 - 500 мл, еще горячим фильтруют и оставляют фильтрат на ночь в холодильнике. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают на воздухе. Выход 15 г.

Способ 2. 35,9 г KVO_3 растворяют в 1000 мл воды. К раствору добавляют по каплям 20 мл 1 н. HNO_3 . После этого прибавляют раствор 3,4 г $MnSO_4 \cdot H_2O$ в 20 мл воды и 10,8 г $K_2S_2O_8$, причем раствор перемешивают и поддерживают при температуре ~80 °С. Перемешивание и нагревание продолжают еще в течение 5-7 ч, пока раствор не упарится до объема ~300 мл. Горячий раствор фильтруют, затем к фильтрату прибавляют 40 мл 1 М раствора ацетата калия. Оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают на воздухе.

Беря в качестве реагентов соли натрия или аммония, можно аналогичным образом получить 13-вандоманганаты (IV) натрия или аммония.

Свойства. М 1923,15. Блестящие октаэдрические кристаллы с цветом от оранжево-красного до коричнево-красного. Хорошо растворяются в горячей воде.

2.7.5. Получение тригидрата триоксалатоманганата (III) калия $K_3[Mn(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$. [6] с.224-225.

15,75 г щавелевой кислоты растворить в 150 мл воды в стакане емкостью 250 мл, раствор нагреть на водяной бане до 70-75 °С. Всыпать небольшими порциями при перемешивании 3,15 г растертого перманганата калия, перемешивать реакционную смесь до обесцвечивания, затем добавить небольшими порциями 3,45 г K_2CO_3 . После этого смесь охладить при энергичном перемешивании до 4-5 °С. Все дальнейшие операции следует проводить в затемненном стакане. Соль окислять до образования трехвалентного марганца постепенным прибавлением 0,80 г растертого перманганата калия при перемешивании раствора в течение 10 мин (0-2 °С). К вишнево-красному раствору добавить половинный объем охлажденного льдом спирта и оставить на 2 ч для кристаллизации в охлаждающей смеси льда с поваренной солью. Выделившееся соединение быстро отфильтровать с помощью стеклянного фильтра, хорошо промыть охлажденным спиртом и эфиром. Полученные темно-красно-фиолетовые кристаллы высушить в затемненном эксикаторе над P_2O_5 . Хранить в темных банках. Чистые препараты без доступа света устойчивы при 20 °С и ниже в течение продолжительного времени.

(Наиболее интересен спектр данного соединения - d^4 : спектр пропускания раствора.)

8. Железо, кобальт, никель.

2.8.1. Приготовление безводного FeCl₃. [5] с. 108-109.

Безводный препарат получают хлорированием металлического железа.

Работу следует проводить под тягой.

В трубку из тугоплавкого стекла помещают 70 г не слишком тонкой железной проволоки, высушенной при 110 °С и охлажденной в эксикаторе (еще лучше использовать стружки железа Армко). Эту трубку присоединяют с помощью резиновой пробки к широкогорлой банке емкостью 1 л. Другой конец трубки соединяют с системой для осушки хлора, состоящей из промывалки с конц. H₂SO₄ и трубки с P₂O₅; склянка 2 является предохранительной на случай закупоривания трубки возгоняющимся FeCl₃. Из прибора вытесняют воздух хлором и нагревают трубку пламенем горелки, поддерживая ток хлора таким, чтобы в поглотительной склянке с раствором NaOH проходили лишь редкие пузырьки газа.

Образующийся FeCl₃ возгоняется в банку. Сразу же по окончании реакции банку отсоединяют и немедленно закрывают заранее приготовленной притертой пробкой.

Выход ~ 200 г (почти 100%). Для окончательной очистки FeCl₃ можно подвергнуть повторной возгонке в токе хлора, но и без этого препарат вполне пригоден для большинства целей.

Свойства. Безводный препарат — черно-коричневые кристаллические корки или большие пластинчатые кристаллы гексагональной системы, гранатово-красные в проходящем свете и зеленые с металлическим блеском в отраженном свете. Пл. 2,898 г/см³. При 309 °С препарат плавится в подвижную жидкость, кипящую при 319 °С с частичным разложением. Однако уже при 100 °С FeCl₃ заметно улетучивается. На воздухе жадно притягивает влагу и расплывается. Очень хорошо растворим в воде (47,9% при 20 °С, со значительным выделением тепла), хорошо растворим в этиловом спирте, глицерине, диэтиловом эфире и ацетоне, мало растворим в бензоле. Раствор FeCl₃ в некоторых органических растворителях на свету восстанавливается в

FeCl_2 , при этом растворитель окисляется или хлорируется, например FeCl_3 и этиловый спирт образуют FeCl_2 и ацетальдегид.

2.8.2. Получение соли Мора. [6] с.228.

1 г мелко нарезанной железной проволоки поместить в колбу и растворить при нагревании в рассчитанном количестве 2 н. серной кислоты (*для полноты протекания реакции необходим избыток кислоты*). Объем раствора поддерживать постоянным. После растворения металла профильтровать полученный раствор и упарить его до начала образования кристаллической пленки на поверхности. Какое вещество находится в растворе?

При нагревании приготовить насыщенный раствор сульфата аммония с таким расчетом, чтобы на 1 атом железа приходилась 1 молекула этой соли (*эквимольная смесь сульфатов*). Растворы сульфатов аммония и железа смешать горячими и оставить кристаллизоваться. Отфильтровать выделившиеся кристаллы на воронке Бюхнера (*лучше на стеклянном фильтре*), промыть небольшим количеством холодной воды и высушить на фильтровальной бумаге. Взвесить соль и рассчитать выход в процентах. (*Для количественного определения содержания железа (II) в полученном соединении можно провести перманганатометрическое титрование в кислой среде.*)

Растворить несколько кристаллов соли в воде и определить, какие ионы присутствуют в растворе. К какому классу соединений относится эта соль? Положить соль в баночку с хорошо подогнанной пробкой. Написать уравнения реакций.

2.8.3. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Способ 1. [6] с.234 - 235.

Вначале необходимо приготовить оксалат бария, для чего к раствору 1,5 г оксалата натрия в 40 мл воды прилить раствор 2,5 г дигидрата хлорида бария в

6 мл воды. Выпавшие кристаллы отфильтровать на воронке Бюхнера и промыть несколько раз холодной водой.

Для получения триоксалатоферрата (III) калия в стакан емкостью 500 мл поместить 1,25 г сульфата железа (III), полученный оксалат бария, 1,5 г оксалата калия и 30 мл воды. Нагревать смесь в течение нескольких часов на водяной бане, поддерживая постоянный объем. После отделения осадка сульфата бария упарить раствор до объема 5 мл и охладить. Кристаллы триоксалатоферрата(III) калия отфильтровать, промыть небольшим количеством воды, а затем спиртом и высушить в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Написать уравнения реакций.

Препарат следует защищать от солнечного света, сушку лучше проводить в темном месте. Как можно доказать, что полученный препарат является комплексным соединением? Часть кристаллов триоксалатоферрата (III) калия поместить на часовое стекло и поставить на солнечный свет. Что происходит с солью?

Способ 2. [7] с. 313-314.

В кипящий раствор 3,5 г кристаллического сульфата железа (II) в 10 мл воды добавляют небольшими порциями по 2 мл концентрированной азотной кислоты. Во время окисления выделяются оксиды азота, поэтому работу нужно проводить **под тягой**. Полноту окисления проверяют в отдельной пробе раствором красной кровяной соли. *(Можно сразу взять эквимольное количество соли железа (III) - $FeCl_3 \cdot 6H_2O$.)*

Затем полученный раствор разбавляют до 200 мл, приливают к нему избыток аммиака (до слабого запаха) и выпавший гидроксид железа отмывают 5—6 раз декантацией. После этого осадок гидроксида отфильтровывают через большой бумажный складчатый фильтр и промывают несколько раз небольшим количеством горячей воды до исчезновения сульфат-иона (*хлорид-иона*) в промывных водах. Влажный гидроксид железа вносят по частям в

нагретый до 35 - 40 °С раствор 4,5 г гидрооксалата калия в 10 мл воды до тех пор, пока гидрогель перестанет растворяться.

Растворение гидрогеля и все последующие операции следует вести в сосудах из темного стекла или выкрашенных черной краской, а лучше при красном освещении или в затемненном помещении, так как триоксалатоферрат (III) калия чувствителен к свету.

Раствор образовавшегося триоксалатоферрата (III) калия фильтруют и фильтрат упаривают до начала кристаллизации. Выпадающие при охлаждении зеленые кристаллы отсасывают, промывают водой и спиртом и сушат в эксикаторе.

Хранить комплекс следует в темных склянках.

Способ 3. (Из подготовительного комплекта 30-ой международной химической олимпиады).

Навеску 9,0 г гидрата оксалата калия ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$) поместить в 250 мл стакан, добавить 30 мл дистиллированной воды и нагреть для растворения (но не кипятить). Во втором маленьком стаканчике растворить 4,4 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в минимальном количестве холодной воды (10 - 15 мл). Добавить раствор хлорида железа в теплый раствор оксалата калия и перемешать раствор. Откристаллизовать продукт при охлаждении в бане со льдом (защитить раствор от яркого света). Выпавшие кристаллы отделить на стеклянном фильтре, промыть кристаллы 10 мл ацетона и в течение нескольких минут пропускать воздух через фильтр для осушки.

Перекристаллизация. Навеску 5,0 г полученного $K_3[Fe(C_2O_4)_2] \cdot 3H_2O$ поместить в маленький стакан, добавить 13 мл дистиллированной воды и нагреть на горелке до полного растворения вещества. Профильтровать полученный раствор (*на воронке для горячего фильтрования, но если это действительно необходимо*), промыть фильтр не менее чем 2 мл воды. Охладить раствор в ледяной бане и, когда продукт закристаллизуется, отфильтровать кристаллы, промыть их дважды 5 мл ледяной

дистиллированной воды. Сушить кристаллы протягиванием воздуха через фильтр. Перенести кристаллы в заранее взвешенный бюкс и сушить в шкафу при 50 °С 30 минут. Взвесить очищенный продукт

Анализ оксалатного комплекса.

Содержание воды. Взвесьте тщательно 1,00 г вещества в небольшом фарфоровом тигле. Поместите его в сушильный шкаф. Нагрейте до температуры 150 °С и выдержите до постоянного веса. Определите потерю массы при нагревании (%). Из полученных данных рассчитайте состав гидрата.

Анализ на содержание оксалат-иона и железа.

2 г оксалатного комплекса растворите в мерной колбе на 100 мл 1 М раствором H_2SO_4 и доведите до метки. Аликвоту 20 мл перенесите (пипеткой) в коническую колбочку на 100 мл, нагрейте до 60 °С и оттитруйте 0,04 М раствором KMnO_4 до появления не исчезающей розовой окраски (*из полученных данных рассчитайте содержание оксалат-ионов*).

В охлажденный раствор после титрования внесите несколько гранул цинка (~ 10) и, перемешивая вращением колбы раствор, восстановите железо (III). Полноту восстановления можно контролировать отбором проб (касанием стеклянной палочкой) с роданидом калия (KNCS). После завершения восстановления раствор перелить в другую колбочку, цинк промыть 1 М раствором серной кислоты, промывные растворы объединить с восстановленным раствором. Снова провести титрование 0,04 М раствором KMnO_4 до устойчивой розовой окраски (*из полученных данных рассчитать содержание железа в препарате*).

2.8.4. 6-Молибдоферрат (III) аммония $(\text{NH}_4)_3(\text{FeMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (n=5-10) [4]
т.6, с. 1903-1904.

В двухлитровом стакане растворяют 30 г гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 600 мл воды. Раствор нагревают до 45 °С и затем нагревание прекращают. К раствору при энергичном помешивании прибавляют

по каплям раствор 9 г $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Каждая следующая капля должна попадать в раствор лишь после растворения желтого осадка, образовавшегося при попадании предыдущей капли. Раствор при этом не должен охлаждаться ниже 40 °С. Раствор фильтруют через складчатый фильтр и оставляют на 1—2 дня при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и промывают небольшим количеством воды.

Свойства. Белые кристаллы. Водные растворы разлагаются при нагревании выше 45 °С. Свободная кислота неустойчива, ее можно получить только в виде очень разбавленных растворов.

2.8.5. Хлорид гексаамминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. [4] т.5, с.1778.

К смеси 240 г $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 160 г NH_4Cl добавляют 200 мл H_2O . Смесь встряхивают до полного растворения, добавляют 4—5 г активированного угля, 500 мл конц. аммиака и пропускают в раствор сильный ток воздуха, пока цвет раствора из красного не станет желто-коричневым. Надо, однако, регулировать скорость потока воздуха для того, чтобы не понизить содержание аммиака в растворе. Потери аммиака можно компенсировать путем добавления конц. аммиака.

Выпавший $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ отфильтровывают вместе с активированным углем, осадок растворяют при нагревании в 1 - 2%-ной соляной кислоте. Раствор фильтруют горячим, добавляют 400 мл конц. HCl и охлаждают до 0 °С. Осадок фильтруют, промывают 60%-ным спиртом и сушат при 80 - 100 °С. Выход 85%.

Свойства. Винно-красные или коричнево-красные кристаллы. Растворимость в воде 0,152 (0 °С); 0,26 (20 °С); 0,42 (46,6 °С) моль/л. При кипячении водного раствора образуется $\text{Co}(\text{OH})_2$. d 1,710.

2.8.6. Получение пентаамминхлорокобальта (III) хлорида $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. (подготовительное задание 30-ой МХОШ).

Растворяют 10,0 г хлорида аммония в 60 мл концентрированного водного раствора аммиака (**под тягой!**) в 500 мл колбе Эрленмейера. При непрерывном перемешивании раствора на магнитной мешалке добавляют 20 г тонкорастертого гексагидрата хлорида кобальта маленькими порциями.

При непрерывном перемешивании в полученный коричневый раствор медленно добавляют 16 мл 30%-ного раствора пероксида водорода (по каплям). После завершения всех процедур медленно добавляют 60 мл концентрированной соляной кислоты.

Продолжая перемешивание, нагревают раствор до 85 °С и выдерживают 20 мин; затем охлаждают раствор до комнатной температуры и фильтруют осадок $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Промывают 40 мл ледяной воды несколькими порциями, затем 40 мл холодной 6 М HCl. Сушат продукт при 100 °С в течение нескольких часов. Выход ~18 г вишневого продукта.

Этот комплекс может быть перекристаллизован с хорошим выходом из кипящей воды в виде небольших темно-вишневых кристаллов.

Свойства. М 250,47. Рубиново-красные кристаллы. Растворимость в воде 0,0089 (0 °С); 0,0225 (25 °С) и 0,040 (50 °С) моль/л. В присутствии соляной кислоты растворимость уменьшается; в 10%-ной соляной кислоте при 25 °С раствор имеет концентрацию 0,00067 моль/л. При кипячении нейтрального водного раствора выделяется $\text{Co}(\text{OH})_2$. При нагревании сухой соли при высокой температуре образуется CoCl_2 . d 1,783. Кристаллическая структура ромбическая, пр.гр. Pnma ($a = 13,34 \text{ \AA}$; $b = 10,33 \text{ \AA}$; $c = 6,73 \text{ \AA}$). [4] т.5, с.1781.

2.8.7. **Гексанитритокобальтат(III) натрия $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$** . [4] т.5, с.1786.

(комплекс Фишера)

150 г NaNO_2 растворяют в 150 мл воды (*горячей?*), раствор охлаждают до 50—60 °С (при этом выделяется небольшое количество NaNO_2), добавляют 50 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а затем при встряхивании порциями — 50 мл 50%-ой CH_3COOH и в течение получаса пропускают сильный ток воздуха. Через 2 ч отфильтровывают коричневый осадок, причем фильтрат должен быть

прозрачным. Осадок перемешивают с ~50 мл воды (нагретой до 70—80 °С), и нерастворившийся $K_3[Co(NO_2)_6]$ отфильтровывают на небольшом фильтре и фильтраты от этого и предыдущего фильтрований объединяют. В объединенный раствор (~300 мл) приливают 250 мл 96%-ного спирта и оставляют на несколько часов для выпадения осадка, который отсасывают через стаканчик с фильтрующим дном досуха, промывают 4 раза 25 мл спирта, затем 2 раза эфиром и сушат на воздухе. Выход 50—53 г (75%).

Высаливание спиртом очень целесообразно. Чистый продукт при растворении в воде образует прозрачные растворы. При осаждении спирт добавляют из промывалки, причем колбу с осадком сильно взбалтывают, чтобы получить не слишком мелкокристаллический осадок.

Свойства. Желтый кристаллический порошок. Легко растворяется в воде, хуже — в спирте и эфире. Водный раствор неустойчив, вещество разлагается на HNO_2 и HNO_3 .

Гексанитрокобальтат (III) калия. [6] с.231.

К раствору соли кобальта (II) прилить немного уксусной кислоты и избыток нитрита калия. Смесь подогреть. Какой газ при этом выделяется? Что выпадает в осадок? Написать уравнение реакции. Какое координационное число у кобальта в этом соединении? *Каким атомом координирует нитрит-ион к кобальту?*

2.8.8. Иодид гексаамминокобальтат (II) $[Co(NH_3)_6]I_2$. [4] т.5, с.1779.

$CoCO_3$ нейтрализовать конц. раствором HI . Полученный раствор упаривают, выпавшие кристаллы промывают небольшим количеством воды и осторожно сушат сначала при 100 °С, а затем при 130 °С. Полученный CoI_2 порциями по 1 г очищают возгонкой в вакууме при 575 °С. Сублиматом, в котором наряду с черным α - CoI_2 содержатся следовые количества желтого β - CoI_2 , нагружают фарфоровую лодочку и помещают в трубку из жаростойкого стекла (супремакс). После возгонки часть трубки с лодочкой и остатками от

возгона отрезают; над CoI_2 пропускают NH_3 , высушенный предварительно над KOH и металлическим натрием. При этом черный CoI_2 переходит в розовый $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$. Полученное вещество, чувствительное к кислороду и влаге воздуха, извлекают в сухой камере в атмосфере чистого N_2 и хранят в трубке Шленка.

Свойства. Розовые кристаллы. Вещество несколько менее чувствительно к влаге воздуха, чем $\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$. d 2,096. Кристаллическая структура кубическая, типа K_2PtCl_6 , пр.гр. $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ($a = 10,914 \text{ \AA}$).

Получение из раствора. К раствору соли Co(II) добавить концентрированный раствор соли аммония, раствор концентрированного аммиака и затем концентрированный раствор иодида калия.

2.8.9. **6-Молибдокобальтат (III) натрия $\text{Na}_3(\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$** [4] т.6, с.1904. (Структура Андерсена).

Раствор 121 г $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 200 мл воды подкисляют до pH 4,5 путем добавления по каплям при интенсивном перемешивании конц. HNO_3 . Затем прибавляют по каплям при перемешивании раствор 23 г $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 40 мл воды. Образующийся осадок снова переводят в раствор, добавляя немного конц. HNO_3 . После этого приливают раствор 30 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в 35 мл воды и смесь нагревают. При этом может образоваться синий осадок, растворяющийся однако при дальнейшем нагревании. Цвет раствора медленно меняется от красного до зеленого. Раствор кипятят до прекращения выделения кислорода, фильтруют в горячем состоянии через стеклянный пористый фильтр и оставляют на 2—3 недели при комнатной температуре. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают несколькими небольшими порциями холодной воды и высушивают на воздухе. Выход 39 г.

Свойства. М 1227,53. Зеленовато-синие кристаллы, теряющие воду при выветривании на воздухе и переходящие при этом в зеленый порошок. Водный раствор соответствующей гетерополикислоты получают путем ионного обмена.

Персульфат натрия довольно редкий реактив. Более доступен персульфат аммония или калия. Можно проводить окисление раствором перекиси водорода. Для полученного соединения интересно снять спектры пропускания раствора или (и) спектр отражения порошка.

2.8.10. **10-Молибдодикобальтат (III) аммония $(\text{NH}_4)_6(\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{30})\cdot 10\text{H}_2\text{O}$.** [4] т.6, с.1906.

75 г $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 225 мл воды. К этому раствору прибавляют раствор 15,5 г $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 400 мл воды. В полученный красный раствор вносят 30 г активированного угля в виде зерен и 100 мл 18%-ного H_2O_2 . Смесь нагревают до кипения и кипятят до прекращения выделения кислорода. Образовавшийся темно-зеленый раствор отфильтровывают в горячем состоянии от активированного угля. Фильтрат помещают в холодильник при 0—3 °С. Выпавшие темно-зеленые кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и высушивают на воздухе. Выход 45 Г.

Свойства. М 1959,3. Темно-зеленые кристаллы, хорошо растворяющиеся в воде. Соль может быть разделена на оптические изомеры.

2.8.11. **Получение гексаамминникель (II) хлорида.** [6] с.234.

Растворить 25 г нитрата никеля в возможно малом количестве воды и добавить такое количество 25%-го аммиака, чтобы выпавший вначале осадок полностью растворился. Если исходная соль была недостаточно чистой, в осадке могут остаться гидраты оксидов железа, алюминия, марганца и свинца. Профильтровать раствор. Добавить насыщенный при 25-30 °С раствор хлорида аммония и 2 н. раствор аммиака до полноты осаждения гексаамминникель (II) хлорида. Выпавший осадок тотчас же отфильтровать на воронке Бюхнера и промыть 2 раза раствором осадителя, затем концентрированным раствором аммиака, смесью спирта и концентрированного раствора аммиака (1:1) и,

наконец, чистым 96%-м раствором спирта. Сушить полученный препарат следует при температуре не выше 100 °С. Доказать, что приготовленное вещество является комплексным соединением.

К концентрированному раствору нитрата никеля добавить избыток аммиака. Полученный раствор разделить в четыре пробирки и добавить в них концентрированные растворы: сульфата аммония, хлорида аммония, бромида аммония(натрия), иодида калия. Сравнить количества выпавших осадков.

2.8.12. Ортопериодат никеля-натрия $\text{NaNiO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. [4] т.5, с.1791.

Суспензию 5 г $\text{Na}_3\text{H}_2\text{IO}_6$ в 100 мл воды нагревают на водяной бане и добавляют по каплям 6 н. серной кислоты до полного растворения осадка. Раствор разбавляют до объема 250—300 мл, нагревают до кипения и добавляют к нему раствор 2 г $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 15 мл воды. Полученный раствор доводят до кипения и при равномерном перемешивании в течении часа прибавляют 8 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ порциями по 0,4 г. В результате окисления зеленый цвет раствора постепенно переходит в красный. Выделяются темно-красные, иногда черные кристаллы с металлическим блеском, образующие зеркало на стенках сосуда. Кристаллы фильтруют на воронке с фильтрующим дном и 8—10 раз промывают горячим 1%-ным раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ порциями по 10 мл. Остатки персульфата удаляют промыванием 1—2 раза горячей водой. Продукт 24 ч сушится на воздухе. Выход 1,05 г.

Свойства. Очень плохо растворяется в холодной воде, разлагается при нагревании. На воздухе имеет запах озона.

2.8.13. 9-Молибдоникколат (IV) аммония $(\text{NH}_4)_6(\text{NiMo}_9\text{O}_{32}) \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$. [4] т.6, с.1906.

Раствор, содержащий NiSO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ в молярном соотношении 1:1, прибавляют по каплям к рассчитанному количеству 10%-ного раствора гептамолибдата аммония, нагретого до 95 °С. При интенсивном

перемешивании раствор кипятят в течение 5 мин, быстро фильтруют и охлаждают. Соль содержит небольшую примесь катионно-связанного никеля. Для получения натриевой соли, свободной от таких примесей, концентрированный раствор аммониевой соли пропускают через катионообменник в Na^+ форме.

Свойства. М 1659,3. Темно-красные кристаллы, сходные по структуре с 9-молибдоманганатом аммония.

9. Медь, цинк, кадмий.

2.9.1. Галогениды меди (I). [6] с. 239.

Хлорид меди (I).

Растворить 1 г хлорида меди (II) в 12 мл воды. К раствору прилить 2 мл концентрированной хлористоводородной кислоты и внести 1,5 г меди в виде мелких кусков тонкой проволоки или стружек. Реакционную смесь нагревать (добавляя воду, чтобы объем раствора был постоянным) до тех пор пока, проба раствора, внесенная в пробирку с чистой водой, перестанет окрашивать воду в голубой цвет. Когда реакция закончится, перелить раствор в стакан с 50 мл холодной воды. Что наблюдается?

Выпавший хлорид меди (I) отфильтровать, промыть сначала водой, затем 2-3 раза спиртом и испытать отношение соли к концентрированной горячей хлористоводородной кислоте и к 25%-му раствору аммиака. Хлороводородный и аммиачный растворы оставить стоять на воздухе. Что наблюдается?

Бромид меди (I).

Приготовить 10 мл 20%-го водного раствора бромида меди (II), нагреть и пропустить в него ток диоксида серы. Какое вещество выпадает в осадок? Кристаллы отфильтровать, промыть водой и высушить в вакуум-эксикаторе над гидроксидом калия.

В 3 пробирки насыпать небольшое количество бромида меди (I) и испытать действие на него воды, и концентрированной хлористоводородной кислоты и аммиака.

Иодид меди (I).

Слить одинаковые объемы 1 н. растворов сульфата меди и иодида калия. Что наблюдается? Припустить ток сернистого газа. Как изменяется цвет раствора? Написать уравнения реакций.

Полученное вещество отфильтровать и промыть водой. Поместить небольшое количество иодида меди в 3 пробирки и прилить в одну из них раствор аммиака, во вторую — концентрированную хлористоводородную кислоту, третью осторожно нагреть на газовой горелке. Как объяснить изменение окраски иодида меди при нагревании? Как объяснить неустойчивость иодида меди (II)?

Общим методом синтеза галогенидов меди (I) может быть восстановление в кислой среде сульфата меди (II) сульфитом натрия в присутствии избытка соответствующего галогенида. Полученный раствор постепенно разбавляется водой до полного осаждения галогенида.

2.9.2. Получение комплексной аммиачной соли меди (II). [6] с.240.

Растворить 0,5 г мелко растертого пентагидрата сульфата меди (II) в 12,5 мл 15%-го раствора аммиака. При наличии мути раствор профильтровать. К фильтрату медленно прилить 7,5 мл спирта и оставить на несколько часов в холодное место. Выпавшие кристаллы отфильтровать, промыть сначала смесью спирта и концентрированного раствора аммиака (1:1), а затем спиртом и эфиром; высушить при комнатной температуре. На какие ионы диссоциирует в растворе полученное вещество? Рассмотреть строение комплекса с точки зрения метода валентных связей.

Несколько кристаллов полученной соли растворить в небольшом количестве воды. Раствор разлить в 2 пробирки, в одну из них добавить 1-2 мл

гидроксида натрия, в другую — сероводородной воды. Что наблюдается? Как можно объяснить различное действие раствора гидроксида натрия и сероводорода на раствор полученной соли?

2.9.3. Гидроксид тетраамминмеди (II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. [7] с. 318.

Чистые медные стружки или проволоку помещают в колбу и заливают концентрированным аммиаком. Через раствор пропускают в течение нескольких часов воздух, очищенный от CO_2 . Для этого его предварительно пропускают через промывалку с раствором NaOH или через колонку с NaOH и $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Полученный темно-синий раствор выпаривают в фарфоровой чашке на открытом пламени горелки, а затем переливают в колбу и выпаривают в ней при 60—70 °С, пропуская слабый ток аммиака, получаемый нагреванием концентрированного раствора аммиака.

Выпавшие синие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера (на стеклянном фильтре).

Гидроксид тетраамминмеди (II) можно также получить растворением свежееосажденного гидроксида меди в концентрированном растворе аммиака.

Гидроксид тетраамминмеди (II) — темно-синий кристаллический порошок ромбической структуры, $T_{\text{разл.}} = 150^\circ\text{C}$.

Возможный путь получение тетраамминмеди (II) - взаимодействие концентрированного раствора аммиака с активной формой оксида меди (II), полученной низкотемпературным разложением основного карбоната меди (II).

2.9.4. Диоксалатокупрат (II) калия, дигидрат $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. [4] т.4, с.1082.

Раствор 12,5 г (50 ммоль) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл воды нагревают до 90 °С и при интенсивном перемешивании быстро добавляют в нагретый же до 90 °С

раствор 36,8 г (200 ммоль) $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ в 100 мл воды. Смесь охлаждают на водяной бане до 10 °С. Образовавшийся осадок отфильтровывают, тотчас же промывают 25 мл холодной воды и сушат в течение 12 ч в печи при 50 °С. Выход 17,1 г (97%).

Свойства. Растворимое в теплой воде вещество. В растворе медленно разлагается до CuC_2O_4 (осадок); разложение ускоряют сильные кислоты. Очень слабо растворимо в органических растворителях. Свыше 150 °С быстро теряет воду; при 260 °С полностью разлагается.

Анализ полученного соединения.

1. *Содержание гидратной воды. Навеска (~1г) в фарфоровом тигельке выдерживается в сушильном шкафу при 250-160 °С до постоянного веса. Содержание воды рассчитывается по потере массы.*

2. *Определение оксалат-ионов. Навеску вещества (взятую с максимальной точностью) перенести в мерную колбу на 100 мл, добавить немного воды. Полученную суспензию растворить добавлением раствора аммиака, довести раствор дистиллированной водой до метки. Аликвоту перенести в коническую колбу для титрования, добавить избыток 5н.серной кислоты и оттитровать стандартизированным раствором перманганата калия до появления устойчивой розовой окраски раствора. Раствор, полученный после титрования перманганатом, использовать для определения содержания меди (II).*

3. *Определение содержания меди (II). В раствор, оставшийся после титрования перманганатом, добавить избыток иодида калия и выдержать раствор в затененном месте 5 мин. Выделившийся иод оттитровать стандартизированным раствором тиосульфата натрия, добавив раствор крахмала к завершению титрования.*

2.9.5. **Карбонат цинка $ZnCO_3$** . [4] т.4, с.1127.

Способ1.

К 100 мл охлажденного до 3 °С 0,1 М раствора ZnSO_4 приливают при перемешивании 300 мл охлажденного до той же температуры 1 н. раствора KHCO_3 , насыщенного диоксидом углерода. В течение первых 3—4 дней температуру поддерживают ниже 10 °С и затем в течение еще 2—3 дней — на уровне ~20 °С до тех пор, пока объемистый в начале осадок не превратится в мелкокристаллический. Затем его промывают несколько раз водой по методу декантации. При этом необходимо удалить хлопья, плавающие в находящейся над осадком жидкости. На фильтре препарат промывают до отсутствия в промывной жидкости следов сульфата. В заключение препарат высушивают при комнатной температуре в эксикаторе или при 130 °С.

Способ 2.

Синтез осуществляют под давлением диоксида углерода при обычной температуре в течение короткого времени. Образуется кристаллический карбонат цинка. 10 мл концентрированного раствора ZnCl_2 замораживают в трубке для запаивания с помощью сухого льда. К раствору добавляют в четырехкратном избытке твердый KHCO_3 и 10 мл H_2O . Затем к смеси добавляют несколько кусков сухого льда, при охлаждении запаивают трубку и оставляют ее стоять при комнатной температуре до тех пор, пока ее содержимое не растает. После этого температуру трубки поддерживают при 130 °С в течение 2 ч.

При отклонении от указанных методик образуются основные карбонаты.

Свойства. Бесцветное вещество. При кипячении с водой переходит в основную соль. При 140 °С начинается разложение; при 295,5 °С давление CO_2 составляет 700 мм рт.ст. В 100 мл воды растворяется $5,7 \cdot 10^{-5}$ г соли. d 4,4 (пикнометр.); d 4,51 (рентген.). Кристаллическая структура гексагональная, типа кальцита ($a = 4,65 \text{ \AA}$; $c = 15,03 \text{ \AA}$). Легко растворяется в кислотах.

2.9.6. Ацетат-оксид цинка $\text{Zn}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$ [4] т.4, с.1128.

100 г $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нагревают до 75—80 °С с 91 г воды. К прозрачному раствору добавляют 42,5 г ZnO , смесь выдерживают 30 мин при 90 °С, после чего медленно выпаривают в сушильном шкафу досуха (при 150 °С в течение 12 часов). После охлаждения смесь размельчают и экстрагируют обезвоженным бензолом в аппарате Сокслета в течение 12—18 ч. Экстрагированный продукт перекристаллизовывают из бензола.

Свойства. Октаэдрические бесцветные кристаллы. Кристаллическая структура кубическая. ($a = 16,43 \text{ \AA}$). $t_{\text{пл.}} = 252 \text{ }^\circ\text{C}$. Гидролизуетея в присутствии воды и влажного воздуха.

2.9.7. Гидроксид цинка $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$. [4] т.4, с.1118.

Способ 1.

70 г ZnCl_2 растворяют в 1000 мл дистиллированной воды. После добавления 500 мл 2 н. раствора NaOH гидроксид цинка выпадает в виде геля, который затем отсасывают и промывают дистиллированной водой. Осадок, еще содержащий посторонние ионы, снова растворяют в смеси 2000 мл концентрированного (10 М) раствора аммиака и 1500 мл воды. После этого аммиак удаляют при пониженном давлении и температуре максимум 50 °С, получают белый мелкокристаллический $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$, который затем отфильтровывают, промывают и сушат в эксикаторе до постоянной массы. Более совершенные кристаллы получают тогда, когда аммиак медленно отсасывают при более низкой температуре (5 °С) либо раствор оставляют над конц. H_2SO_4 .

Способ 2.

Растворением ZnO в концентрированном растворе аммиака в атмосфере азота с последующим фильтрованием получают прозрачный раствор, который обрабатывают по способу 1. По возможности следует работать в полиэтиленовых сосудах.

Свойства. Бесцветные кристаллы, устойчивые в равновесии с водой при 39 °C. d 3,03/ Кристаллическая структура ромбическая (пр.гр. $P2_12_12_1$; $a = 5,17$ А; $b = 8,55$ А; $c = 4,93$ А). Наряду со стабильной ϵ -формой существуют еще пять кристаллических форм $Zn(OH)_2$, которые неустойчивы и переходят в ϵ - $Zn(OH)_2$.

2.9.8. Гидроксид кадмия $Cd(OH)_2$. [4] т.4, с.1135.

Способ 1. Получение крупно кристаллической формы.

10 г CdI_2 растворяют в 200 мл воды, затем добавляют 320 г КОН, не содержащего карбонат, и нагревают до тех пор, пока образующийся сначала $Cd(OH)_2$ снова не растворится; это происходит при ~135 °C. Смесь нужно постоянно перемешивать; в противном случае нижние слои жидкости нагреваются до столь высокой температуры, что $Cd(OH)_2$ частично превращается в черный CdO , который лишь с трудом может быть переведен обратно в раствор. Основная часть $Cd(OH)_2$ выделяется в виде кристаллов при медленном охлаждении жидкости. Однако некоторое количество гидроксида остается в растворе даже после полного охлаждения. Его можно выделить в аморфной форме, если в раствор долить равный объем воды. Поэтому для отделения $Cd(OH)_2$ необходимо дать раствору постоять в течение 12 ч и только после этого обрабатывать водой.

Способ 2.

В кипящий, освобожденный от карбоната раствор гидроксида натрия (концентрация 0,82 н.) добавляют по каплям при встряхивании горячий водный раствор, содержащий эквивалентное количество нитрата кадмия. Мелкокристаллический осадок промывают горячей водой методом декантации до тех пор, пока в фильтрате больше не будет обнаруживаться нитрат-ион. Затем осадок высушивают в вакууме над P_2O_5 при 60 °C. Все операции следует проводить при исключении доступа CO_2 .

Свойства. Гексагональные бесцветные листочки с перламутровым блеском. d 4,79. Кристаллическая структура гексагональная; тип подобный CdI_2 ($a = 3,496 \text{ \AA}$; $c = 4,702 \text{ \AA}$). Растворяется в кислотах и растворах NH_4Cl . В 100 мл воды при 25°C растворяется 0,26 мг $\text{Cd}(\text{OH})_2$, в 100 мл 5 н. раствора NaOH — 0,13 г. При нагревании выше 130°C отщепляется вода.

2.9.9. Карбонат кадмия CdCO_3 . [4] т.4, с.1141-1142.

Способ 1.

К раствору CdCl_2 быстро приливают раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Образующийся осадок снова растворяют, добавляя раствор аммиака. Если затем жидкость нагревать на водяной бане в открытом сосуде, то образуются блестящие кристаллы CdCO_3 .

Способ 2.

В ампулу для нагревания при высоком давлении с толщиной стенок 3 мм, диаметром 25 мм и длиной ~50 см наливают раствор 0,01 моль CdCl_2 в 30 мл воды и 0,3 мл концентрированной соляной кислоты. Туда же помещают содержащий 0,02 моль мочевины небольшой стеклянный стаканчик на длинной стержне, упирающимся в дно трубки таким образом, чтобы сам стаканчик находился в поперек жидкости. Ампулу запаивают и нагревают в течение 18—24 ч при 200°C . Выход почти количественный.

Свойства. Белое вещество. d 4,258. Кристаллическая структура гексагональная, тип кальцита (пр.гр. $R\bar{3}c$; $a = 4,920 \text{ \AA}$; $c = 16,298 \text{ \AA}$). Немного растворяется в воде; растворяется в кислотах. Давление разложения 77 мм рт.ст. (321°C), 760 мм рт.ст. (357°C).

2.9.10. Аммиакаты кадмия.

К раствору соли кадмия (нитрат, хлорид, сульфат) добавить концентрированного раствора аммиака до полного растворения образующегося в начале осадка. Полученный раствор разделить на четыре

части, к которым добавить концентрированные растворы сульфата аммония, хлорида аммония, бромида калия, иодида калия. Сравнить количество выпавших осадков.

Использованная и рекомендуемая литература.

1. Справочник химика. (Второе издание). “Химия”, Москва, Ленинград, 1965 (т.1 - строение неорганических соединений, т.2 - свойства неорганических соединений, т.3 - растворимость, температурная зависимость растворимости, равновесные гидратные фазы.)
2. Справочник по растворимости, т.1 (книга 1 и 2), издательство АН СССР, Москва, ленинград, 1962.
3. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов (справочник), “Наука”, Ленинград.
4. Руководство по неорганическому синтезу (под редакцией Г.Брауэра), (в шести томах), “Мир”, Москва, 1985.
5. Ю.В.Корякин, И.И.Ангелов. Чистые химические вещества (руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов). Москва, “Химия”, 1974.
6. Практикум по неорганической химии (под ред.В.П.Зломанова), изд-во МГУ, 1994.
7. И.Г.Горичев, Б.Е.Зайцев, Н.А.Киприянов, Р.Г.Ключников, Д.Н.Громов, “Руководство по неорганическому синтезу”, Москва, “Химия”, 1997.
8. В.Ф.Тикавый, Т.П.Адамович, Г.И.Васильева, А.Р.Улазова, “Практикум по неорганической химии”, изд.”Вышэйшая школа”, Минск, 1969.
9. Ф.М.Рапопорт, А.А.Ильинская, “Лабораторные методы получения чистых газов”, “Госхимиздат”, М., 1963.