

Руководство по неорганическому синтезу

ИЗДАНИЕ 3-е, ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

*Рекомендовано Министерством общего
и профессионального образования Российской Федерации в качестве
учебника для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по направлению и специальности "Химия"*



МОСКВА
"ХИМИЯ"
1997

ББК 24.1
Р84
УДК 546.05(076.5)

Издание выпущено
в счет дотации, выделенной
Комитетом РФ по печати

Авторы: *И. Г. Горичев, Б. Е. Зайцев, Н. А. Киприянов,*
Н. Г. Ключников, Д. Н. Громов

Рецензенты: кафедра неорганической химии Российского
университета дружбы народов им. Патриса Лумумбы;
докт. хим. наук проф. С. И. Дракин

Р84 Руководство по неорганическому синтезу: Учеб. посо-
бие для вузов/И. Г. Горичев, Б. Е. Зайцев, Н. А. Киприя-
нов и др. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1997. –
320 с.: ил.

ISBN 5-7245-0954-7

Изложены общие принципы получения различных классов неорга-
нических соединений (металлов, оксидов, гидроксидов, пероксидов,
гидридов, галогенидов, оксокислот и их солей, сульфидов, карбидов,
нитридов, комплексных соединений). Приведен обширный практиче-
ский материал по лабораторному приготовлению неорганических ве-
ществ, относящихся к различным классам (2-е изд. в 1965 г.).

Для студентов старших курсов вузов химических специальностей.

Р 1704000000 – 043
050(01) – 97 Без объявл.

ББК 24.1

Учебное издание

Горичев Игорь Георгиевич, Зайцев Борис Ефимович, Киприянов Николай Андреевич,
Ключников Николай Григорьевич, Громов Дмитрий Николаевич

РУКОВОДСТВО ПО НЕОРГАНИЧЕСКОМУ СИНТЕЗУ

Редактор Г. И. Белан

Художественный редактор Н. В. Носов. Технический редактор В. М. Скитина
Корректоры М. В. Черниховская, Л. В. Лазуткина

ИБ № 3010

Подписано в печать 22.11.96. Формат 60x84/16. Бумага офс. № 2. Гарнитура Таймс. Печать
офсетная. Усл. печ. л. 19,60. Усл. кр.-отт. 19,85. Уч.-изд. л. 20,63. Тираж 2000 экз. Заказ 1560.
С. 43. Изд. № 4174. ЛР № 010172 от 17.01.92

Ордена “Знак Почета” издательство “Химия”,
107076, Москва, Стромьинка, 21, корп. 2.

Типография № 9 Комитета РФ по печати,
Москва, 109033, Волочаевская ул., 40

ISBN 5-7245-0954-7

©И. Г. Горичев, Б.Е. Зайцев,
Н. А. Киприянов, Н. Г. Ключников,
Д. Н. Громов, 1997

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	12
Глава 1	
МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ.....	14
1.1. Металлотермические методы получения металлов и их сплавов.....	14
1.1.1. Термодинамические закономерности металлотермических реакций..	15
1.1.2. Необходимые условия для проведения алюмотермических реакций..	19
1.1.3. Общая методика.....	24
1.1.4. Получение индивидуальных металлов и бинарных сплавов.....	25
Марганец.....	25
Железо, кобальт, никель.....	26
Ванадий.....	26
Молибден.....	26
Олово.....	27
Барий.....	27
Ферровольфрам.....	29
Феррониобий.....	29
Ферротитан и другие сплавы титана.....	29
Ферроцирконий.....	30
Сплавы, включающие хром.....	30
1.2. Получение металлов путем восстановления оксидов водородом.....	32
1.2.1. Термодинамические закономерности реакций восстановления оксидов металлов водородом.....	32
1.2.2. Общая методика.....	35
1.2.3. Получение индивидуальных металлов.....	37
Железо.....	37
Кобальт.....	38
Никель.....	38
Молибден.....	39
Вольфрам.....	39
Висмут.....	40
Германий.....	40
Олово.....	40
Свинец.....	40
Галлий, индий, таллий.....	41
Цинк.....	41
Медь.....	41
1.3. Получение металлов и сплавов методом порошковой металлургии.....	41
1.3.1. Общая методика.....	42
1.3.2. Получение некоторых малопористых металлов и композиций.....	42
Железо, кобальт, никель, медь.....	42
“Сплав” меди с углеродом.....	42
“Сплав” меди с железом.....	43
“Сплавы” железа с кобальтом и никелем.....	43
1.4. Получение металлов восстановлением их хлоридов.....	43
1.4.1. Термодинамические закономерности реакций восстановления галогенидов.....	43
1.4.2. Общая методика.....	46

1.4.3. Получение индивидуальных металлов	48
Серебро	48
Титан	48
Цирконий	52
Хром	52
Хромовое покрытие на железе	52
Кобальт и никель	54
1.5. Электролитические методы получения металлов	54
1.5.1. Основные термодинамические закономерности электролиза	54
1.5.2. Общая методика	59
1.5.3. Получение индивидуальных металлов	60
Серебро	60
Медь	60
Цинк	60
Кадмий	60
Галлий	61
Индий	61
Таллий	61
Олово	61
Свинец	62
Хром	62
Железо	62
Кобальт	63
Никель	63
Марганец	64

Глава 2

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ МЕТАЛЛОВ	64
2.1. Очистка металлов возгонкой	64
Литий	70
Магний	71
Кальций, стронций, барий	72
Цинк	72
2.2. Очистка металлов с помощью транспортных реакций	73
2.2.1. Основные закономерности транспортных реакций	73
2.2.2. Общая методика	75
2.3. Диффузионно-транспортный метод очистки	81
2.3.1. Общая методика	81
2.3.2. Очистка индивидуальных веществ	83
Бор	83
Кремний	84
Цирконий	85
Сурьма, висмут	85
Молибден	85
Железо, кобальт, никель	85
Медь	86
2.4. Очистка металлов и неметаллов кристаллизацией из расплава	87
2.4.1. Основные параметры кристаллизации и диаграммы плавкости	87
2.4.2. Общая методика	88
2.4.3. Очистка индивидуальных металлов	91
Алюминий	91
Индий	92

Таллий	92
Свинец	93
Сурьма	93
Висмут	93

Глава 3

ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ.....	93
3.1. Получение оксидов окислением металлов.....	94
3.1.1. Теоретическое обоснование условий синтеза.....	94
3.1.2. Получение индивидуальных оксидов.....	97
Оксид меди(II).....	97
Оксид магния(II).....	97
Оксид алюминия(III).....	97
3.2. Получение оксидов термическим разложением солей, гидроксидов и кислот.....	99
3.2.1. Термодинамические закономерности пиролиза солей.....	101
3.2.2. Общая методика.....	103
3.2.3. Получение индивидуальных оксидов.....	105
Оксид железа(III).....	105
Оксиды кобальта.....	106
Оксиды никеля.....	107
Оксиды марганца.....	108
Оксиды молибдена(VI).....	110
Оксид вольфрама(VI).....	111
Оксиды сурьмы.....	111
Оксид германия(IV).....	112
Оксиды олова.....	113
Оксиды свинца.....	114
Оксид бора(III).....	115
Оксиды кальция, стронция и бария.....	115
Оксиды цинка и магния.....	116
Оксид лития.....	116
Оксид натрия.....	117
3.3. Получение низших и промежуточных оксидов.....	117
3.3.1. Общая методика.....	117
3.3.2. Получение индивидуальных оксидов.....	119
Оксид железа(II).....	119
Оксид железа(II, III).....	121
Оксид марганца(II).....	122
Оксид молибдена(IV).....	122
Оксиды вольфрама(IV) и (V).....	123
Оксид теллура(IV).....	124
Оксид ванадия(II).....	125
Оксид ванадия(III).....	125
Оксид ванадия(IV).....	126
Оксид меди(I).....	126
Оксиды кобальта(II), никеля(II), марганца(II), молибдена(IV) и вольфрама(IV).....	127
3.4. Получение оксидов и ферритов в спеченном состоянии.....	128
3.4.1. Общая методика.....	128
3.4.2. Получение спеченных оксидов и ферритов (керамика).....	131
Оксид железа(III).....	131

Оксид железа(II, III).....	131
Оксид железа(II).....	132
Оксид кобальта(II).....	132
Оксид никеля(II).....	133
Оксид молибдена(IV).....	133
Оксид молибдена(V).....	133
Оксиды вольфрама(IV) и (VI).....	133
Оксид свинца(II).....	134
Оксид меди(I).....	134
Никелево-цинковый феррит.....	134
Синтез высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП).....	135

Глава 4

ПЕРОКСИДЫ И ПЕРОКСОСОЛИ	136
4.1. Классификация и общие свойства.....	136
4.2. Общая методика.....	137
4.3. Получение индивидуальных неорганических пероксидов.....	137
Пероксид водорода.....	137
Пероксид магния.....	139
Пероксид кальция.....	139
Пероксид бария.....	139
Пероксид меди.....	140
Пероксид кобальта.....	140
Пероксид серебра.....	140
4.4. Получение пероксидных солей.....	141
Пероксоборат натрия.....	141
Тетрапероксохромат аммония.....	141
Тетрапероксохромат калия.....	142
Гидроксооксодипероксохромат калия.....	142
Тетрапероксовольфраматы натрия и калия.....	143
Тетрапероксовольфраматы стронция и бария.....	144
Тетрапероксованадат калия.....	144

Глава 5

ГИДРОКСИДЫ И ГИДРОКСОСОЛИ МЕТАЛЛОВ	145
5.1. Получение гидроксидов металлов из водных растворов солей в щелочной среде.....	145
5.2. Общая методика.....	150
5.3. Методы идентификации гидроксидов металлов.....	153
5.4. Получение индивидуальных гидроксидов.....	157
Гидроксиды железа(III).....	157
Гидроксиды хрома(III).....	159
Гидроксиды марганца(II).....	160
Гидроксиды кобальта(II).....	161
Гидроксиды кобальта(III).....	162
Гидроксид никеля(II).....	163
Гидроксид никеля(III).....	163
Гидроксид меди(II).....	163
Гидроксид магния.....	164
Гидроксид кальция.....	165
Гидроксид стронция.....	165
Гидроксид цинка.....	166
Гидроксиды алюминия.....	166

ГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ	169
6.1. Классификация, свойства, применение гидридов	169
6.2. Методы получения гидридов металлов	170
6.2.1. Взаимодействие металлов с водородом	171
6.2.2. Получение гидридов металлов в растворах	173
6.2.3. Восстановление оксидов и хлоридов гидридом кальция	173
6.2.4. Синтез солеобразных гидридов щелочных и щелочноземельных металлов	174
6.3. Получение индивидуальных гидридов металлов	175
Гидрид лития	175
Гидрид натрия	176
Гидрид калия	178
Гидрид кальция	178

ГАЛОГЕНИДЫ	179
7.1. Основные методы получения безводных галогенидов	179
7.2. Синтез безводных галогенидов путем галогенирования простых веществ	181
7.2.1. Выбор условий синтеза	181
7.2.2. Общая методика получения фторидов и хлоридов	185
7.2.3. Идентификация галогенидов	191
7.2.4. Получение индивидуальных безводных хлоридов	191
Хлорид алюминия	191
Хлорид висмута(III)	191
Хлорид железа(III)	193
Хлорид никеля(II)	193
Хлорид цинка	193
Хлорид кадмия	194
Хлорид молибдена(V) и хлорид вольфрама(VI), не содержащие оксихлоридов	194
Хлорид серы(I)	195
Хлорид серы(II)	196
Хлориды фосфора(III) и (V)	197
Хлорид ванадия(II)	198
Хлорид сурьмы(V)	198
Хлорид кремния(IV)	199
7.3. Получение безводных бромидов и иодидов	200
7.3.1. Общая методика	200
7.3.2. Получение индивидуальных бромидов и иодидов	202
Бромид цинка	202
Бромид алюминия	202
Бромид сурьмы(III) и бромид висмута(III)	203
Бромид олова(IV)	203
Бромид серы(II)	204
Бромид хрома(III)	204
Иодид сурьмы(III)	204
Иодид висмута(III)	205
Иодид кремния(IV)	205
7.4. Получение галогенидов из оксидов металлов	206

7.4.1.	Термодинамические закономерности галогенирования оксидов.....	206
7.4.2.	Общая методика	209
7.4.3.	Получение индивидуальных галогенидов	210
	Хлорид железа(III).....	210
	Хлорид хрома(III)	210
	Хлорид титана(IV).....	212
	Хлорид циркония(IV)	213
	Бромид титана(IV).....	214
	Бромид циркония(IV).....	215
7.5.	Получение безводных галогенидов обезвоживанием кристаллогидратов	216
7.5.1.	Общие закономерности	216
7.5.2.	Получение фторидов (магния, кальция, стронция, бария, цинка, кобальта, никеля и марганца)	218
7.5.3.	Получение хлоридов (магния, цинка, меди, кобальта, никеля и марганца).....	219
7.6.	Получение низших галогенидов.....	221
7.6.1.	Общая методика	221
7.6.2.	Получение индивидуальных галогенидов	224
	Хлорид железа(II).....	224
	Хлорид хрома(II).....	225
	Хлорид молибдена(III)	226
	Хлорид сурьмы(III)	227
	Хлорид титана(III)	227
	Хлорид меди(I)	228
	Бромид меди(I).....	228
	Иодид меди(I).....	229
7.7.	Другие методы получения галогенидов.....	229
	Фторид алюминия.....	229
	Иодид олова(II)	229

Глава 8

КАРБИДЫ, НИТРИДЫ, СУЛЬФИДЫ, СЕЛЕНИДЫ	230	
8.1. Основные методы получения	230	
8.2. Получение карбидов	232	
8.2.1. Выбор условий синтеза карбидов	232	
8.2.2. Общая методика	234	
8.2.3. Получение индивидуальных карбидов	235	
	Карбид кальция.....	235
	Карбид лития.....	237
	Карбид алюминия.....	237
	Карбиды молибдена.....	238
	Карбид титана	239
	Карбид железа	240
8.3. Получение нитридов.....	240	
8.3.1. Методы получения и выбор условий.....	240	
8.3.2. Общая методика	241	
8.3.3. Получение индивидуальных нитридов.....	243	
	Нитрид магния.....	243
	Нитрид кальция	243
	Нитрид алюминия.....	244
	Нитриды кремния	244

Нитрид титана	245
Нитрид циркония	245
Нитрид ванадия	245
Нитрид марганца	246
Нитриды железа	246
Нитриды кобальта	246
8.4. Получение сульфидов и селенидов	247
8.4.1. Выбор условий синтеза сульфидов	247
8.4.2. Общая методика	249
8.4.3. Получение индивидуальных веществ	251
Гидросульфид аммония	251
Сульфид натрия	251
Гидросульфид натрия	252
Сульфиды кальция, стронция и бария	252
Сульфид кадмия	253
Сульфид алюминия	253
Сульфид олова(II)	253
Сульфид свинца(II)	254
Сульфиды титана	254
Сульфиды вольфрама	255
Селенид алюминия	256
Селениды меди	256
Селениды сурьмы	257
Селенид молибдена	257

Глава 9

СОЛИ ОКСОКИСЛОТ	258
9.1. Общая характеристика методов получения солей	258
9.2. Термодинамические закономерности осаждения солей из растворов	260
9.2.1. Расчет растворимости солей	260
9.2.2. Основные методы осаждения солей	262
9.3. Получение солей галогенкислородных кислот	263
Гипохлорит натрия	263
Хлорат калия	264
Хлорат натрия	264
Иодат калия	265
Перхлорат калия	265
Перхлорат магния	266
Метапериодат калия	267
Метапериодат натрия	267
9.4. Получение нитратов	268
Нитрат железа(II)	268
Нитрат марганца(II)	268
Нитрат свинца(II)	269
Нитрат алюминия	269
Нитрат железа(III)	270
Нитрат кобальта(II)	270
Нитраты магния и щелочноземельных металлов	271
9.5. Получение карбонатов	272
Карбонат цинка	272
Карбонаты щелочноземельных металлов	272
Карбонат никеля	272
Карбонат марганца(II)	273

9.6. Получение сульфатов и солей других серосодержащих кислот	273
Сульфат железа(III)	273
Сульфат железа(II)	274
Сульфат кобальта(II)	275
Сульфат марганца(II)	275
Сульфат алюминия	276
Сульфат цинка	277
Сульфат серебра	277
Сульфаты сурьмы(III) и антимонила	278
Сульфат натрия	278
Пиросульфит натрия	279
Дитионаты бария и натрия	279
9.7. Получение фосфатов	280
Дигидрофосфат аммония	281
Гидрофосфат и фосфат аммония	282
Дигидрофосфат натрия	283
Гидрофосфат натрия	283
Ортофосфат натрия	283
Пирофосфаты натрия	284
Гексаметафосфат натрия	285
Триметафосфат натрия	285
Тетраметафосфат натрия	286
Триполифосфат натрия	286
9.8. Получение легкоплавких бор-свинец-силикатных и натрий-кальций- силикатных стекол	287
9.9. Получение силикатов	289
Метасиликат натрия	289
Метасиликат свинца(II)	289
9.10. Получение некоторых других солей	289
Антимонилтарtrat калия	289
Дигидропироантимонат калия	290
Дихромат аммония	290
Висмутат натрия	291

Глава 10

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	291
10.1. Основные закономерности и методы синтеза комплексных соедине- ний	291
10.1.1. Реакции замещения лиганда во внутренней сфере комплексного иона в водных растворах	292
10.1.2. Реакции ионного обмена для получения нерастворимых комплекс- ных соединений	293
10.1.3. Реакции присоединения и замещения в неводных средах	294
10.1.4. Термическая диссоциация твердых комплексов	295
10.1.5. Реакция окисления – восстановления при комплексообразовании	296
10.1.6. Методы выделения и осаждения комплексных соединений из рас- творов	296
10.2. Гидрохсокомплексы	296
10.2.1. Общая методика	296
10.2.2. Получение индивидуальных комплексов	297
Гексагидрохсокупрат(II) бария	297
Тригидрохсоцинкат(II) натрия	298

Тетрагидроксоцинкат(II) натрия	298
Гексагидроксостаннат(IV) натрия	299
Гексагидроксостибат(V) калия	299
10.3. Аминные комплексы платины(II) и палладия(II).....	299
10.3.1. Общая методика	299
10.3.2. Получение индивидуальных комплексов.....	300
Тетрахлороплатинат(II) тетраамминплатины(II).....	300
Хлорид тетраамминплатины(II)	300
<i>транс</i> -Дихлородиамминплатина(II).....	301
<i>цис</i> -Дихлородиамминплатина(II).....	301
Хлорид тетра(гидроксиламин)платины(II).....	302
Хлорид <i>цис</i> -дихлородигидразинийплатины(II)	302
Ди(μ -гидразин)бис(дихлороплатина).....	303
Тетрахлоропалладат(II)тетраамминпалладия(II).....	303
<i>транс</i> -Дихлородиамминпалладий(II).....	303
10.4. Комплексные соединения кобальта.....	304
10.4.1. Общая методика	304
10.4.2. Получение индивидуальных комплексов.....	305
Хлорид гексаамминкобальта(II)	305
Дихлорид хлоропентаамминкобальта(III)	306
Гексанитритокобальтат(III) натрия.....	307
Нитрат гексаамминкобальта(III)	307
Хлорид нитропентаамминкобальта(III).....	308
Хлорид нитритопентаамминкобальта(III)	308
Оксалат аквапентаамминкобальта(III)	309
Хлорид аквапентаамминкобальта(III)	309
Сульфат бис[карбонатотetraамминкобальта(III)]	309
Хлорид карбонатотetraамминкобальта(III)	310
Хлорид диакватetraамминкобальта(III)	310
Тринитратотриамминкобальт(III)	311
Карбонат бис[гекса(этанолламин)кобальта(III)]	311
Хлорид трис(этилендиамин)кобальта(III)	311
Динитро-бис(диметилглиоксим)кобальтат(III) натрия	312
10.5. Комплексные соединения железа, хрома, никеля и других металлов ...	312
10.5.1. Общая методика	312
10.5.2. Получение индивидуальных комплексов.....	313
Триоксалатоферрат(III) калия	313
Нитрат гексаамминжелеза(II).....	314
Хлорид хлоропентаамминхрома(III).....	314
Хлорид дихлоротетрааквахрома(III).....	315
Хлорид гексааквахрома(III)	316
Дихлородигидразинхром(II).....	316
Хлорид гексаамминникеля(II).....	317
Тетраиодомеркурат(II) калия	317
Триiodоплюмбат(II) калия	318
Гидроксид тетраамминмеди(II).....	318
Сульфат тетраамминмеди(II).....	318
Карбонат тетра(этанолламин)меди(II).....	319
Рекомендательный библиографический список.....	319

В последнее время в педагогической практике возникла настоятельная необходимость в учебном пособии по неорганическому синтезу. Наиболее полным по набору синтезируемых веществ и удачно изложенным руководством для учебного вуза, по нашему мнению, была книга Н. Г. Ключникова, однако она вышла в 1965 г. и стала уже библиографической редкостью.

На основе этого пособия и было создано настоящее руководство, значительно дополненное и переработанное.

В современной неорганической химии широко используются теоретические представления, базирующиеся на термодинамике и теории строения вещества, которые позволяют часто предсказывать свойства новых неорганических соединений и находить кратчайшие и наиболее рациональные пути синтеза веществ с заранее заданными свойствами. В этом направлении и было модернизировано указанное руководство Н. Г. Ключникова.

Данное пособие, в отличие от предыдущего, позволяет по-новому — от теории к практике — организовать учебный процесс, заставить студента использовать знания, приобретенные в теоретических курсах неорганической и физической химии.

Материал в книге систематизирован по классам неорганических соединений и содержит десять глав. Каждому классу посвящена отдельная глава, где обычно описаны основные методы синтеза и даны теоретические рекомендации по выбору способа синтеза; далее материал расположен по основным методам синтеза с приведением общей методики и частных методик получения отдельных веществ.

В разделах об основных методах синтеза авторы стремились дать представление о разных способах получения веществ данного класса, научить студентов наиболее простым приемам синтеза, подготовить их к выбору метода. Теоретическое обоснование позволяет найти оптимальные параметры синтеза препарата.

В большинстве глав имеются «Общие методики», в которых приведены общие указания по составлению исходной смеси веществ, сборке лабораторных установок, сведения по проведению опыта, отделению и очистке продуктов реакции.

Многие из представленных приборов можно как усложнить, так и упростить, т. е. студентам предоставлена самостоятельность при выполнении эксперимента, что должно способствовать активному усвоению материала. Приборы, имеющиеся в лаборатории неорганического

синтеза, можно использовать при получении препаратов, описанных в различных главах книги.

В разделах «Получение индивидуальных веществ» изложены частные методики конкретных синтезов и рекомендации по хранению полученного вещества. Где возможно, приведены физические свойства полученного вещества (плотность, температура плавления, кипения, разложения) и данные некоторых физико-химических методов исследования (ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, термоанализа и др.) для идентификации веществ.

В соответствии с правилами техники безопасности работы в химической лаборатории в данное издание не включены методики получения взрывоопасных и ядовитых веществ, а также соединений, которые широко выпускаются в виде реактивов и могут быть легко приобретены (например, неорганические кислоты, аммиак и др.).

Студенту перед выполнением синтеза вещества следует обстоятельно ознакомиться с правилами техники безопасности, подробно прочитать «Общую методику», изучить свойства исходных веществ и продуктов реакции, собрать установку по конкретной методике.

За необходимой информацией, если ее нет в основном тексте пособия, следует обратиться к «Рекомендательному библиографическому списку», приведенному в конце данной книги.

Главы 1, 3, 5, 7 рукописи переработаны канд. хим. наук И. Г. Горичевым, главы 2, 10 — докт. хим. наук проф. Б. Е. Зайцевым, главы 4, 5, 6 — канд. хим. наук Н. А. Киприяновым, глава 8 — канд. хим. наук Д. Н. Громовым, глава 9 — канд. хим. наук В. Д. Сероховым.

Авторы считают своим долгом выразить искреннюю благодарность докт. хим. наук С. И. Дракину и докт. хим. наук Я. А. Угаю за рецензирование и ценные замечания по содержанию рукописи.

МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ

К наиболее распространенным методам получения металлов и их сплавов относятся следующие:

- 1) металлотермические;
- 2) восстановление оксидов водородом — наиболее доступный метод получения металлов, а также некоторых неметаллов (недостаток метода в том, что получаемые металлы нередко насыщаются водородом, а щелочные, щелочноземельные и некоторые другие образуют при нагревании гидриды);
- 3) восстановление оксидов в ходе физико-химических процессов порошковой металлургии;
- 4) восстановление галогенидов водородом (удобен тем, что соли, в частности хлориды, можно получить квалификации осч);
- 5) электролиз расплавов и растворов при катодном процессе;
- 6) восстановление солей порошкообразными металлами и амальгамами при комнатной температуре из растворов и расплавов;
- 7) термическое разложение галогенидов и других соединений.

Все перечисленные методы получения металлов и сплавов находят широкое применение в препаративном синтезе. Рассмотрим более подробно металлотермические методы.

1.1. МЕТАЛЛОТЕРМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И ИХ СПЛАВОВ

Металлотермические процессы впервые подробно исследованы в 1859 г. Н. Н. Бекетовым (ученый указал также на возможность использования этих реакций в промышленности).

Металлотермические методы получения металлов, сплавов, а также некоторых неметаллов, в частности бора и кремния, основаны на восстановлении оксидов, галогенидов и некоторых других соединений этих металлов более активными металлами при высоких температурах.

Наибольшее практическое значение имеет восстановление оксидов. При комнатной температуре оно практически не идет, а наблюдается обычно только при температуре плавления компонентов (обычно металла либо другого восстановителя). Для начала реакции требуется инициирование с помощью специальной зажигательной смеси. Дальнейшее протекание процесса обеспечивается за счет теплового эффекта самой реакции. В некоторых случаях выделяющейся теплоты недостаточно, тогда исходную реакционную смесь дополнительно нагревают.

1.1.1. Термодинамические закономерности металлургических реакций

Любой препаративный синтез начинается с термодинамического анализа. Химическая термодинамика позволяет вычислить тепловой эффект химической реакции и соответственно найти оптимальные условия проведения синтеза. Тепловые эффекты, сопровождающие переход из одного состояния вещества в другое, изменяются в зависимости от температуры и давления. Химическая реакция в изолированной системе при постоянных температуре и давлении протекает в направлении уменьшения энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала), которая является основной термодинамической функцией, необходимой для расчета направления процесса.

Значения изменения энергии Гиббса ΔG_f° образования различных веществ из соответствующих простых в стандартных условиях (298 К, ~ 0,1 МПа, обозначается верхним индексом градус) и энтальпий ΔH_f° приведены в таблицах термодинамических величин (табл. 1.1). Они позволяют легко рассчитать стандартное изменение ΔG_{298}° для любой химической реакции (или ΔG_T° , если температура отлична от стандартной; величины $G_T^\circ - G_{298}^\circ$ также приведены в справочных таблицах).

Таким образом, ΔG_f° является относительной величиной, для расчета которой требуется точка отсчета. Такой точкой отсчета служит энергия Гиббса простого вещества в наиболее устойчивой форме, равная нулю.

Так, за нулевое состояние простых газообразных веществ принимают наиболее устойчивую газообразную форму: например, для элемента кислород, который может существовать в виде атомного кислорода О, молекул O_2 и O_3 (озон), за базисное состояние принята форма O_2 . Для твердых простых веществ в качестве нулевого состояния принимают наиболее стабильную модификацию. Например, углерод имеет несколько аллотропных форм, из них наиболее стабильной формой является графит, поэтому она и принята за нулевое состояние.

Пусть стандартная энергия Гиббса образования оксида NiO (тв.) при 298,15 К равна $-211,90$ кДж/моль. Это означает, что стандартная энергия Гиббса химической реакции ΔG_{298}° , выражаемой уравнением



также составляет $-211,90$ кДж/моль, поскольку в стандартных условиях энергии Гиббса образования никеля и кислорода равны нулю.

Расчет возможности протекания химических реакций начинается с вычисления изменения энергии Гиббса. Если энергия Гиббса химичес-

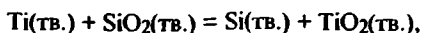
Таблица 1.1. Стандартные энтальпии ΔH_f° и энергия Гиббса ΔG_f° образования оксидов MO_x из простых веществ (в кДж/моль экв. O)

Оксид	$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta G_f^\circ$	Оксид	$-\Delta H_f^\circ$	$-\Delta G_f^\circ$
Ag ₂ O	15,575	5,250	V ₂ O ₅	155,100	142,900
HgO	45,468	29,300	Mn ₂ O ₃	159,727	147,000
H ₂ O ₂	93,950	58,825	Rb ₂ O	169,000	151,252
CuO	81,057	64,600	ZnO	175,481	159,250
TeO ₂	80,490	67,400	K ₂ O	180,850	159,750
Tl ₂ O	83,700	68,035	Mn ₃ O ₄	173,569	161,250
CO	55,265	68,665	β -Ga ₂ O ₃	183,901	168,783
Cu ₂ O	86,646	74,200	Cr ₂ O ₃	179,607	176,667
Pb ₃ O ₄	90,488	77,200	Nb ₂ O ₅	189,913	177,100
Bi ₂ O ₃	96,367	82,833	MnO	192,675	181,500
CrO ₃	98,460	84,433	VO ₂	178,985	—
PbO	109,300	94,100	Na ₂ O	207,285	188,300
Co ₃ O ₄	100,950	95,406	Ta ₂ O ₅	204,860	191,100
Sb ₂ O ₃	116,602	104,050	VO	215,400	191,350
NiO	119,950	105,950	V ₂ O ₃	203,312	193,333
MoO ₃	124,100	113,065	B ₂ O ₃	212,250	199,850
CdO	129,580	113,250	SiO ₂	227,218	205,800
MnO ₂	130,460	116,500	TiO ₂	236,000	222,325
FeO	132,510	122,800	Ti ₂ O ₃	253,333	240,000
Fe ₂ O ₃	137,118	123,800	ZrO ₂	275,075	259,250
GeO ₂	145,050	125,206	Al ₂ O ₃	279,283	263,833
MoO ₂	147,375	125,605	BaO	279,470	264,400
Fe ₃ O ₄	139,735	127,250	SrO	295,250	280,200
WO ₃	140,217	127,317	Li ₂ O	298,940	280,410
SnO	140,355	128,550	La ₂ O ₃	299,033	283,867
SnO ₂	144,408	130,100	BeO	299,565	284,950
WO ₂	147,480	130,425	MgO	300,750	284,950
P ₄ O ₁₀	149,302	136,990			
Cs ₂ O	173,200	138,165			

кой реакции при постоянных температуре и давлении имеет отрицательное значение ($\Delta G < 0$), то самопроизвольное протекание реакции в данном направлении принципиально возможно. Условие $\Delta G > 0$ означает, что реакция принципиально неосуществима при данных условиях (температуре и давлении).

Проиллюстрируем метод расчета изменения энергии Гиббса.

Пример. Требуется рассчитать изменение энергии Гиббса реакции восстановления оксида кремния(IV) титаном:



протекающей при 1000° С (1273 К) и давлении ~0,1 МПа.

Для расчета из справочников выписываем значения энергии Гиббса образования оксидов TiO_2 и SiO_2 из простых веществ:

$$\Delta G_f, 1273 (TiO_2, тв.) = -672 \text{ кДж/моль,}$$

$$\Delta G_f, 1273 (SiO_2, тв.) = -643 \text{ кДж/моль.}$$

Изменение энергии Гиббса для реакции восстановления оксида кремния(IV) титаном составит

$$\begin{aligned} \Delta G_{1273} &= \Delta G_f, 1273 (TiO_2, тв.) - \Delta G_f, 1273 (SiO_2, тв.) = \\ &= -672 - (-643) = -29 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

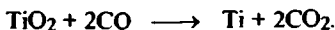
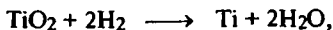
Следовательно, изменение энергии Гиббса реакции при 1273 К и 0,1 МПа имеет отрицательное значение, поэтому титан, находящийся в контакте с оксидом кремния(IV), должен его восстанавливать.

Таким образом, расчет энергии Гиббса любой реакции в зависимости от температуры дает принципиальную возможность теоретически обосновать и выбрать оптимальные условия получения металлов и их сплавов. Для определения энергии Гиббса образования оксида (или металла) от температуры можно использовать диаграмму, приведенную на рис. 1.1 (диаграмма Эллингхэма). На диаграмме на оси ординат отложены значения энергии Гиббса образования оксида из простых веществ в расчете на 1 моль $O_2 - \Delta G_f, T(MO_x)$.

Три шкалы помимо температурной дают возможность найти соотношения CO/CO_2 , H_2/H_2O и p_{O_2} , которые позволяют выбрать восстановитель (CO или H_2) для осуществления реакции получения металла из оксида (или рассчитать давление O_2 , необходимое для обратной реакции образования оксида из металла).

Для определения указанных соотношений соединяют соответствующие точки (С для CO/CO_2 , Н для H_2/H_2O и О для $\lg p_{O_2}$), расположенные на левой оси ординат, со значениями $\Delta G_{f,T}$ при заданной температуре до пересечения с нужной шкалой.

Пример. Определить по диаграмме рис. 1.1, можно ли получить при 950° С Ti из TiO_2 восстановлением водородом или монооксидом углерода по реакциям



Решение. Соединив точку Н с линией, соответствующей $Ti + O_2 = TiO_2$ при 950° С, получаем следующие соотношения: $H_2/H_2O = 10^7$, $CO/CO_2 = 10^8$. Эти данные свидетельствуют о том, что для восстановления необходим очень сухой водород и CO, практически не содержащий CO_2 , что невозможно осуществить в лабораторных условиях. Следовательно, этими методами нельзя восстановить TiO_2 до металла.

Убедившись на основании диаграммы, что восстановление оксида с помощью CO и H_2 при реальных температурах невозможно, следует

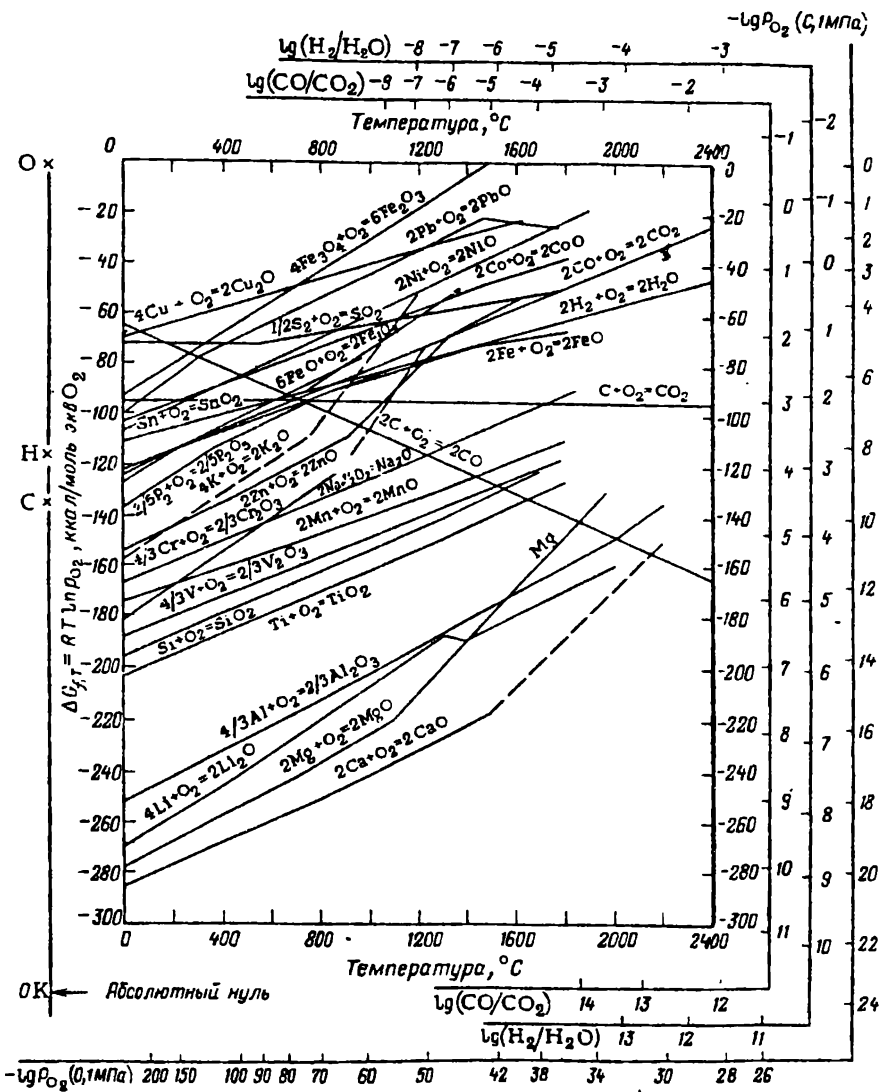


Рис. 1.1. Температурная зависимость энергии Гиббса образования оксидов из простых веществ

найти другие методы получения металла, например восстановление его более активным металлом (металлотермия). Эту информацию опять же легко получить из рис. 1.1: все металлы, для которых линии $\Delta G_T - T$ расположены ниже линии интересующего нас металла (например, Ti).

будут восстанавливать его из оксида. В случае титана это Ca, Mg, Li и Al.

Таким образом диаграмма позволяет выбрать наиболее активный для данной реакции металл-восстановитель. Обычно это металлы I—III групп Периодической системы, причем их активность возрастает при переходе от алюминия к кальцию: $Al < Li < Mg < Ca$. С помощью кальция можно получить любой стоящий выше на диаграмме металл из его оксида.

На практике в качестве восстановителя наибольшее применение получил алюминий как самый дешевый из перечисленных металлов. Реакция образования его оксида сильно экзотермична, что позволяет проводить процесс восстановления оксидов алюминием (алюмотермия) только путем инициирования их зажигательной смесью, но без дальнейшего нагревания шихты (реакционной смеси).

Для получения многих металлов (Cu, Fe, Co, Mo, Ni и др.) из их оксидов в качестве восстановителя применяют и некоторые неметаллы, хотя они и менее активны, чем алюминий. Наиболее эффективным восстановителем из неметаллов является кремний. Силикотермию (термическое восстановление оксидов металлов кремнием) широко используют в промышленности для получения магнезита и его ферросплавов. Вместо чистого кремния применяют сплав с железом — ферросилиций.

1.1.2. Необходимые условия для проведения алюмотермических реакций

Для эффективного проведения процесса металлотермического восстановления оксидов должны соблюдаться следующие основные условия:

1) количество теплоты, выделяющейся при реакции, должно быть достаточным для нагревания реакционной смеси до температуры, превышающей температуру плавления как восстанавливаемого оксида металла, так и образующегося продукта;

2) температуры плавления продуктов реакции (для получения шлака в жидком состоянии) должны быть меньше температуры, достигаемой при реакции;

3) необходимо использовать безводные оксиды (для предотвращения разбрызгивания продуктов реакции);

4) восстанавливаемый оксид и металлический алюминий (диаметр крупинок составляет $\approx 1\text{—}3$ мм) следует вводить в реакцию в мелкодисперсном состоянии. Если крупинки оксидов или металла-восстановителя имеют большие размеры, скорость реакции снижается, и выделяющейся теплоты (в начальный момент реакции) может оказаться недостаточно для расплавления, вследствие чего реакция прекратится. С алюминиевой пудрой реакция протекает с большой скоростью, что может привести к выбросу смеси;

5) для снижения температуры плавления образующегося оксида

алюминия(III) в реакцию смесь следует добавлять плавни, в частности оксид CaO (для связывания Al_2O_3 и перевода его в шлаки).

Рассмотрим условия получения металлов алумотермическим способом на примере синтеза железа из его оксидов. Для проведения этой реакции необходимо определить состав исходной реакционной смеси (шихты).

Расчет состава исходной смеси. Расчет состава смеси проводится по уравнению реакции



Отсюда для получения 10 г Fe необходимо взять примерно 14 г Fe_2O_3 и 5 г Al (в целях предупреждения пожара брать для реакции большие количества компонентов не следует).

Кроме указанных выше компонентов, необходимо вводить добавки, образующие шлак с хонечными продуктами (CaO или MgO; рис. 1.2).

Поскольку выделяющейся в реакции теплоты недостаточно, чтобы расплавить Al_2O_3 ($T_{пл} = 2044^\circ C$), для снижения его температуры плавления добавляют CaO. Согласно диаграмме состояния рис. 1.2 соотношение CaO и Al_2O_3 в конечных продуктах (которые обозначены на рис. 1.2 как C = CaO и A = Al_2O_3) должно составлять примерно 1:1. При этом соотношении температура плавления продуктов реакции снижается и составляет $1400^\circ C$.

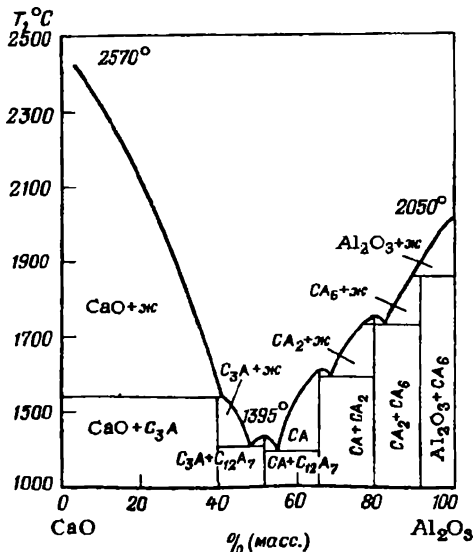


Рис. 1.2. Диаграммы состояния системы Al_2O_3 — CaO

Таблица 1.2. Минимальные значения тепловых эффектов алюмотермических реакций, при которых возможно получение сплавов

Сплавы	ΔH , Дж/г	Сплавы	ΔH , Дж/г
Феррохром	2845	Феррокремний	3980
Ферротитан	2550—2850	Ферромарганец	2510—2720
Ферроцирконий	2250—2510	Хром-марганец	3330
Хром-молибден	3220		

Для перевода оксида алюминия(III) в шлак $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ нужно 6,22 г CaO на 1 г взятого Al . При алюмотермии происходит расслоение конечных продуктов реакции на два слоя (нижний слой — металл, верхний — шлак).

Расчет минимального теплового эффекта, обеспечивающего протекание алюмотермической реакции. Минимальные удельные тепловые эффекты алюмотермических реакций получения разных металлов изменяются в широких пределах.

Например, для получения феррохрома нужно к оксиду хрома(III) добавить Fe_2O_3 в таком количестве, чтобы удельная энтальпия реакции ΔH составила не менее 2845 Дж/г металла. Значения тепловых эффектов, наблюдаемых при получении других ферросплавов, приведены в табл. 1.2. Протекание алюмотермических реакций определяется не только значением теплового эффекта реакции, но и температурой плавления получаемых компонентов. Пойдет ли данная металлургическая реакция до конца, сказать можно заранее, как и то, будет ли при этом получен металл в расплавленном виде. Например, ориентировочные расчеты показывают, что при восстановлении алюминием оксидов MoO_3 , Co_3O_4 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , MoO_2 , V_2O_5 , NiO , CoO , Mn_3O_4 температура реакционной смеси в момент ее расслоения (на шлак и металл) будет превышать температуру плавления Al_2O_3 (наиболее тугоплавкого компонента). Поэтому металлы, входящие в состав указанных оксидов, можно получить алюмотермическим способом лишь в присутствии добавок CaO . Оксид кальция вводят для образования шлака с оксидом алюминия: температура плавления Al_2O_3 при этом снижается от 2050 до 1400° С.

Алюмотермическое восстановление Cr_2O_3 и Mn_2O_3 практически не проводят, так как при этой реакции выделяется слишком много тепла, что приводит к частичному разбрызгиванию марганца и хрома. Разбрасывание шихты и потери металла происходят из-за того, что во время реакции эти оксиды разлагаются с выделением кислорода, который не успевает вступать во взаимодействие с алюминием. Оксид марганца(IV) полностью распадается, а в реакцию вступает конечный продукт его разложения Mn_3O_4 .

При алюмотермическом восстановлении Cr_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 ,

TiO₂, ZrO₂ выделяющейся теплоты для расплавления шлака (CaO · Al₂O₃) недостаточно. В этом случае реакцию смесь необходимо нагревать.

При получении хрома алюмотермическим методом теплоты реакции не хватает для самопроизвольного протекания процесса



где $\Delta H_{1500\text{K}} = \Delta H_f(\text{Al}_2\text{O}_3) + 2\Delta H_f(\text{Cr}) - [\Delta H_f(\text{Cr}_2\text{O}_3) + 2\Delta H_f(\text{Al})] = -502,08$ кДж/моль.

Теплота, необходимая для нагревания составляющих компонентов до температур плавления, составляет 543,92 кДж/моль Al, т. е. надо нагреть реакцию смесь примерно до 600° С. Для этого в нее вводят так называемые подогревающие добавки, т. е. легко восстанавливающиеся оксиды (Fe₂O₃, CrO₃, Mn₃O₄) или соли (хлорат или перхлорат калия). При реакции этих веществ с алюминием выделяется дополнительная теплота. Так, в реакции



тепловой эффект

$$\Delta H = [\Delta H_f(\text{KCl}) + \Delta H_f(\text{Al}_2\text{O}_3)] - [(\Delta H_f(\text{KClO}_3) + 2\Delta H_f(\text{Al}))] = -1715 \text{ кДж/моль Al.}$$

Чтобы рассчитать массу такой добавки к трудновосстанавливаемым оксидам, нужно знать удельные тепловые эффекты протекающих процессов, тепловые потери реакционной смеси в момент окончания реакций, температуру плавления наиболее тугоплавкого ее продукта. Подробно с таким расчетом можно ознакомиться во втором издании данной книги: *Н. Г. Ключников. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Химия, 1965. 392 с.*

Таким образом, если реакция термодинамически возможна ($\Delta G < 0$), но выделяющейся теплоты недостаточно, то реакцию смесь нужно предварительно нагревать. При нагревании энергия Гиббса образования оксида из простых веществ увеличивается и часто меняется относительное положение оксидов на диаграмме рис. 1.1. Так, при 1400° С магний из его оксида нельзя восстановить алюминием. Однако при высоких температурах, начиная с 1600° С, ΔG_f оксида магния резко увеличивается, в результате чего при 1750° С MgO уже восстанавливается алюминием до магния, а при 2300° С MgO можно восстановить даже кремнием.

Если энергии Гиббса образования оксидов (как исходных, так и продуктов) имеют близкие значения, то приходится не только сильно нагревать шихту, но и выводить из системы один из продуктов реакции, чтобы сместить равновесие процесса.

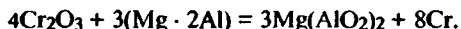
Оксиды Ва, Сг и особенно Са нельзя восстановить алюмотермически без внешнего подвода теплоты, так как равновесие смещено в

сторону процесса окисления щелочноземельного металла. Однако, нагревая смесь BaO или CaO с алюминием в стальном реакторе в вакууме, можно постепенно отогнать металл, сместив таким образом равновесие в сторону выделения металла:



Равновесие этой реакции можно сдвинуть вправо и взяв в избытке трудновосстанавливаемый оксид. При этом образуется метаалюминат кальция, и термодинамическая вероятность реакции увеличивается.

Для металлотермического восстановления иногда используют смеси восстановителей (например, кремний с алюминием или более эффективную смесь магния с алюминием). Если в качестве восстановителя применять смесь 1 масс. ч. Mg (Ca) и 2 масс. ч. Al , то в результате реакции (например, с Cr_2O_3) образуется метаалюминат магния (кальция), имеющий более низкую температуру плавления, чем Cr_2O_3 , Al_2O_3 и MgO :



Преимуществом такого смешанного восстановления (по сравнению с чистым алюминием) является большее количество теплоты, выделяющееся при образовании метаалюмината магния, чем при использовании индивидуальных восстановителей $-\text{Mg}$ или Al . Так, $T_{\text{пл}} \text{Ca(AlO}_2)_2 = 1728 \text{ K}$, $T_{\text{пл}} \text{CaO} \approx 2843 \text{ K}$, а $T_{\text{пл}} \text{Al}_2\text{O}_3 = 2317 \text{ K}$, т. е. смесь восстановителей предпочтительна.

Требования, предъявляемые к восстанавливаемым оксидам, и чистота реактивов и продуктов. Для успешного протекания металлотермических реакций восстановления надо избегать использования гигроскопичных или влажных оксидов (оксиды щелочных и щелочноземельных металлов, CrO_3 и некоторые другие). Их следует перед использованием тщательно высушивать, иначе происходит снижение выхода металла по разным причинам (разбрызгивание, окисление).

Алюмотермическое восстановление затрудняет летучесть исходных оксидов. [Например, MoO_3 . Поэтому при его восстановлении берут небольшой избыток оксида молибдена(VI), а для снижения температуры реакционной смеси и облегчения выделения металла прибавляют плавни (например, CaF_2 или CaO).]

Восстанавливаемые оксиды должны по возможности содержать меньше примесей, восстановление которых также вероятно, поскольку получаемый металл загрязняется соответствующими продуктами. Источником загрязнения металла может быть также материал, из которого изготовлен реактор. Например, при использовании шамотного тигля продукт восстановления может содержать кремний, образующийся из SiO_2 , входящего в состав шамота. Восстановленный металл может быть загрязнен и непрореагировавшим металлом-восстановителем. Чтобы уменьшить эти загрязнения, рекомендуют вводить в реак-

цию металл-восстановитель в количестве, меньшем, чем это требуется в соответствии с расчетом. Различные металлы, содержащиеся в металле-восстановителе в виде примесей, практически полностью переходят в продукт, если они в нем растворимы.

1.1.3. Общая методика

Металлотермический метод получения металлов из их оксидов складывается из следующих операций: подготовка исходных веществ и реактора, приготовление зажигательной смеси, заполнение реактора шихтой и зажигательной смесью, поджигание зажигательной смеси, проведение реакции и разделение продуктов реакции.

Подготовка исходных веществ. Все вещества, необходимые для реакции, а также реактор* высушивают в муфельной печи при 150—200° С. Если в качестве реактора используют глиняные тигли, изготовленные непосредственно в лаборатории, их предварительно прокаливают в муфельной печи. Оксиды, прочно удерживающие следы влаги, тоже прокаливают в муфельной печи. После высушивания их растирают до порошкообразного состояния и отделяют на сите от неразмельченных частичек. Металлы-восстановители используют в виде мелких крупинок. Подготовленные исходные вещества отвешивают на технических весах и тщательно перемешивают.

В лабораторных условиях обычно берут не более 25—30 г оксидов. Количество восстановителя рассчитывают по уравнению реакции. В специальных случаях (выгорание алюминия, получение алюминиевых сплавов) навеска алюминия может быть больше рассчитанной.

Приготовление зажигательной смеси и заполнение реактора шихтой и зажигательной смесью. Существует несколько вариантов приготовления зажигательной смеси, например: а) 9 г растертого пероксида бария BaO_2 смешивают с 1 г порошкообразного алюминия; б) 4 г растертого BaO_2 смешивают с 1 г порошкообразного алюминия и 0,7 г растертого $KClO_3$. Зажигательную смесь (приготовлять ее в больших количествах не рекомендуется) хранят в сухой, хорошо закрытой стеклянной банке.

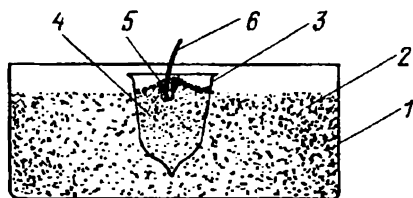


Рис. 1.3. Схема проведения алмотермического восстановления в песке:

1 — металлическая жаровня; 2 — песок; 3 — бумажный кулек; 4 — шихта; 5 — зажигательная смесь; 6 — дента магния

* В качестве реактора используют корундовый тигель, поскольку при реакции в нем меньше загрязняется продукт. Можно использовать и шамотный или глиняный тигель, но при этом полученный продукт загрязняется кремнием и другими веществами.

Тигель заполняют на $\frac{3}{4}$ смесью из оксида и восстановителя (рис. 1.3), уплотняют, делают в смеси небольшое углубление, насыпают сверху тонким слоем (около 1—1,5 мм) зажигательную смесь. Вставляют в углубление ленту магния и затем углубление заполняют зажигательной смесью в форме горки. Ленту магния предварительно очищают ножом от слоя оксида. Тигель ставят в стеклянный ящик с песком или оксидом магния, которые предварительно прокаливают. В песке делают углубление, в которое помещают бумажный кулек с реакционной смесью.

Меры предосторожности. Поскольку при реакции выделяется большое количество тепла и возможно разбрызгивание раскаленных частиц, ящик с тиглем лучше поместить под тягу на столе, покрытом кафелем. Вблизи не должно быть легковоспламеняющихся материалов. Работу следует проводить в защитных очках либо за защитным экраном.

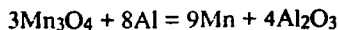
Проведение реакции. Зажигательную смесь поджигают при помощи магниевой ленты или другим способом, например, с помощью раскаленной стальной проволоки диаметром не менее 4 мм. Длину проволоки подбирают опытным путем (в зависимости от напряжения электрического тока). Для поджигания стальную проволоку погружают в зажигательную смесь и прибор подключают к электросети через понижающий трансформатор, дающий на выходе 6—10 В. Проволока накаливается, нагревает смесь и поджигает ее. Проволоку приходится каждый раз заменять новой, так как при поджоге смеси она плавится.

Разделение продуктов реакции. По окончании реакции (примерно через 5 мин) тигель охлаждают, разбивают его и королек металла отделяют от шлака. Если кусочки полученного металла (в виде включений) остаются в шлаке, то последний разбивают и отделяют металл. Металл можно извлечь из шлака также нагреванием полученного продукта или растворением в кислотах.

Выход продукта реакции. Практический выход металла в лабораторных условиях составляет 80—90% (масс.) от теоретического. В значительной степени он определяется степенью отделения металла от шлака.

1.1.4. Получение индивидуальных металлов и бинарных сплавов

Марганец



Исходный оксид Mn_3O_4 получают прокаливанием MnO_2 в фарфоровом тигле при 1000—1100°С в муфельной печи. Для образования металлического марганца оксид MnO_2 непригоден, так как выделяющейся при этом теплоты недостаточно для осуществления реакции.

Шихту составляют из 21 г Mn_3O_4 , 6 г Al и 4 г свежeproкаленного CaO. Соблюдая эти соотношения, можно брать и бoльшие количества веществ. После перемешивания смесь помещают в тигель и поджигают.

Железо, кобальт, никель



Восстановление оксидов сопровождается выделением большого количества тепла, достаточного для раслаивания металла и шлака. Количества исходных веществ — стехиометрические.

Оксиды железа, кобальта и никеля обычно имеют переменный состав. Чтобы вычислить, какое количество алюминия потребуется для восстановления этих оксидов, нужно проанализировать их на содержание кислорода (x). Для этого берут точную навеску оксида, помещают ее в фарфоровую лодочку в реактор и проводят восстановление в токе водорода при 600—700° С. По уменьшению массы навески вычисляют количество кислорода в оксиде. На основании опыта рассчитывают требующееся количество алюминия. Пусть, например, оксид кобальта содержит 26,44% кислорода, что соответствует составу $CoO_{1,326}$. Тогда на 50 г такого оксида нужно взять 14,86 г алюминия.

Ванадий



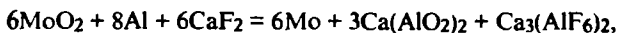
Для проведения реакции берут 100 г плавленного и растертого в порошок V_2O_5 , 49,5 г порошкообразного Al и 10—15% (масс.) CaF_2 , считая на исходную смесь.

Полученный ванадий после отделения от шлака помещают для очистки на непродолжительное время в концентрированную хлороводородную кислоту, затем промывают водой и высушивают. Сплав содержит около 95—96% ванадия.

При алюмотермическом восстановлении V_2O_5 вследствие частичного выгорания алюминия иногда наблюдается образование низших оксидов ванадия (главным образом VO), которые с оксидом алюминия образуют соответствующие метаалюминаты. Это дало повод некоторым авторам считать, что алюмотермическим способом этот металл получить нельзя. В действительности же при добавлении в реакционную смесь плавней это всегда удается. В н и м а н и е! Реакция восстановления V_2O_5 протекает очень бурно и часто с разбрызгиванием реакционной массы.

Молибден

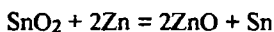
Молибден можно получать из MoO_2 или MoO_3 :



В первом случае исходную смесь составляют из 80 г MoO_2 и 22 г Al . Оксид MoO_2 , полученный прокаливанием молибдата аммония при 500—600° С (в закрытом тигле), содержит некоторое количество MoO_3 , поэтому количество алюминия увеличивают на 1—2 г по сравнению с расчетным количеством (22 г). В систему добавляют 10% CaF_2 в расчете на массу реакционной смеси (примерно 10 г).

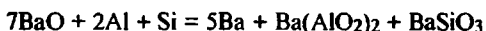
Во втором случае при получении молибдена из MoO_3 (легколетучий) на 100 г оксида берут 37 г Al и 50 г CaF_2 .

Олово



Берут 14 г SnO_2 и около 13 г цинковой пыли (т. е. больше теоретически необходимого количества — из-за летучести цинка). Если цинк содержит ZnO , то смесь не загорается. Прежде чем поджечь смесь, тигель нагревают, но не выше 300—350° С. Более сильное нагревание может вызвать преждевременное самопроизвольное возгорание смеси.

Барий



Для получения бария из его оксида в качестве восстановителей применяют смесь алюминия с кремнием. При температуре реакции около 1000° С устанавливается равновесие, которое можно сместить в сторону выделения бария, проводя реакцию в вакууме и увеличивая тем самым испарение этого металла. Дополнительного смещения равновесия реакции можно достичь, если вводить из зоны реакции образующиеся Al_2O_3 или SiO_2 . Для этого следует брать избыток BaO , который с другими оксидами (алюминия и кремния) при высоких температурах образует метаалюминаты и силикаты. Вместо чистого кремния можно в качестве восстановителя применять высокопроцентный ферросилиций, содержащий 90—95% кремния.

Безводный BaO (приготовленный прокаливанием BaO_2 , BaCO_3 либо нитрата бария в тигле) смешивают с мелкоизмельченным ферросилицием, количество которого рассчитывают по уравнению



Можно взять некоторый избыток ферросилиция. Реакцию проводят в приборе, показанном на рис. 1.4. Основные части прибора (реактор 1, конденсатор 5, лодочку 8, ампулу 7) делают из стали. Смесь спрессовывают в таблетки, помещают в лодочку 8 и открытую ампулу

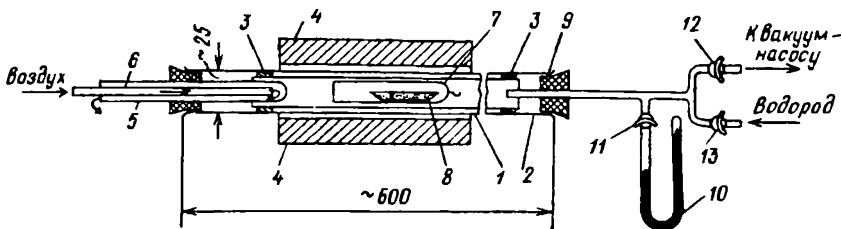


Рис. 1.4. Прибор для металлургического получения бария:

1 — реактор (стальная трубка); 2 — наружная трубка (фарфоровая или кварцевая); 3 — асбестовые прокладки; 4 — электропечь; 5 — конденсатор; 6 — трубка для ввода холодного воздуха; 7 — стальная ампула; 8 — стальная лодочка с шихтой; 9 — пробка; 10 — ртутный манометр; 11, 12, 13 — краны

7 с лодочкой вставляют в реактор 1. Для конденсации паров бария в реактор вводят конденсатор 5, представляющий собой закрытую с одного конца полированную снаружи трубку, охлаждаемую воздухом. Воздух пускают в конденсатор через фарфоровую трубку 6. Чтобы уменьшить поверхность реактора 1, его помещают в широкую трубку 2 из фарфора или кварца. На концах между трубками делают плотные прокладки 3 из шнурового асбеста. Следует обратить внимание на соединение отдельных частей прибора, которые должны быть тщательно пригнаны, и только убедившись в полной герметичности, начинать опыт. Если трубка 2 кварцевая, пробку 9 лучше делать из кварцевого или молибденового стекла на шлифе.

При сборке прибора нельзя поворачивать или передвигать трубку 2, чтобы не опрокинуть или не сместить лодочку 8.

После того как прибор собран, его проверяют на герметичность. Для этого включают вакуум-насос и соединяют его с прибором, открыв краны 11 и 12. После возможно более полной откачки воздуха (в течение 5—7 мин) прибор поворотом крана 12 отсоединяют от насоса и наблюдают (по манометру 10), как изменяется давление в системе. Если в течение 8—10 мин давление увеличивается не более чем на 400—550 Па, прибор можно считать исправным.

Рекомендуется перед началом работы вытеснить из прибора воздух водородом. Для этого в приборе создают разрежение и, закрыв кран 12, медленным поворотом крана 13 соединяют систему с источником водорода. Водород необходимо впускать в прибор медленно и небольшими порциями. Эту операцию нужно проводить очень осторожно, чтобы не нарушить работу электролизера, подающего водород.

После того как прибор заполнится водородом (наблюдение по манометру), кран 13 закрывают, в приборе вновь создают вакуум (остаточное давление 13 Па) и, включив печь 4, нагревают трубку 2 до 1100° С. Реакцию проводят в течение 2—3 ч, после этого, не отключая вакуум-насос, выключают печь и дают трубке остыть. Барий оседает

на конденсаторе 5 и частично — на менее нагретых частях реактора 1. Когда прибор полностью остынет, в него впускают воздух, конденсатор 7 вынимают и срезают с него острым ножом барий.

Барий на воздухе покрывается тонкой пленкой оксида. Хранить его следует под парафином в запаянной ампуле или в хорошо закрытой склянке с притертой пробкой, залитой парафином.

Чистота полученного бария зависит от примесей в исходных веществах. Следы кислорода, проникающие в прибор, приводят к загрязнению бария его оксидом.

Восстановление оксида бария можно проводить и в приборах иных конструкций. Например, реактору можно придать форму цилиндра с плотно завинчивающейся крышкой и с отводной трубкой, необходимой при создании в системе вакуума. Барий в таком приборе возгоняется и оседает на конденсаторе, введенном в цилиндр.

При соблюдении необходимых предосторожностей барий образуется с почти количественным выходом.

Ферровольфрам

Шихту составляют из 50 г WO_3 , 14 г Fe_2O_3 , 16 г Al и 6—7 г CaF_2 . Полученный сплав содержит около 80% вольфрама и десятые доли процента алюминия. Сплавы с большим содержанием вольфрама получить этим путем невозможно, поскольку они тугоплавки, и теплоты, выделяющейся при алюмотермическом восстановлении оксидов из смеси ($WO_3 + Fe_2O_3$), недостаточно для получения хорошо проплавленного королька металла.

Ферровольфрам можно также получить из вольфрамовых концентратов, которые содержат около 55% WO_3 . Из них образуется 80—83%-й ферровольфрам. На 100 г концентрата берут 9 г 75%-го ферросилиция, 6 г Fe_3O_4 , 7,5 г мелких железных стружек (или опилок), 15 г Al и 6 г CaF_2 . Металлическое железо вводить не обязательно. При введении в исходную смесь металлического железа увеличивается его процентное содержание в сплаве W — Fe, что приводит к снижению температуры плавления и облегчает отделение сплава от шлака. Количество восстановителей рассчитывают на основании известного состава вольфрамового концентрата. Содержание примесей зависит от количества их в исходных веществах.

Феррониобий

Для алюмотермического получения феррониобия исходную смесь составляют из 24,4 г Nb_2O_5 , 9,6 г Fe_2O_3 и 11,4 г Al. Полученный сплав содержит около 74—75% Nb.

Ферротитан и другие сплавы титана

Алюмотермическое восстановление TiO_2 в смеси с оксидами легковосстанавливаемых металлов имеет некоторые особенности. Как показы-

вает опыт, около 45—50% взятого TiO_2 остается в шлаке в виде метаалюминатов (двух- и, возможно, трехвалентного Ti) титана. Температура плавления этих шлаков около 1850° С.

Минимально необходимое количество Fe_3O_4 в смеси должно составлять 54,76, а Ti 44% (масс.). Однако часть последнего (~ 50%) переходит в шлак, поэтому титана в сплаве будет всего около 28%. Эти данные подтверждаются опытом. Так, при алюмотермическом восстановлении из смеси TiO_2 с Fe_3O_4 получают сплавы, содержащие не более 27% Ti.

В качестве исходных веществ для получения ферротитана часто используют природные соединения титана. Для этого 40 г ильменитового концентрата, который содержит 42—46% TiO_2 , смешивают с 14 г Al и 6 г свежепрокаленных CaO или CaF_2 .

Когда берут чистый оксид титана(IV), к нему нужно добавить не менее 53—55% Fe_3O_4 (например, взвешивают 28 г Fe_3O_4 и 32 г TiO_2). Более выгодно проводить восстановление TiO_2 , смешанного не с Fe_3O_4 , а с Fe_2O_3 , так как реакция с участием оксида железа(III) более экзотермична.

Согласно расчету, реакция получения ферротитана должна пойти уже при содержании в исходной смеси 47% Fe_2O_3 . Однако из смеси с таким содержанием Fe_2O_3 титан получается в виде мельчайших кусочков, распыленных в шлаке, а иногда смесь вообще не загорается. Поэтому Fe_2O_3 берут обычно в количестве не менее 50—55% (масс.).

В лаборатории смесь готовят искусственно: 25 г Fe_2O_3 , 25 г TiO_2 и 19,7 г Al. При этом полученный ферротитан содержит значительное количество алюминия (около 7—8%).

Для получения сплава титана с молибденом необходимо к TiO_2 добавить не менее 37—38% (масс.) MoO_3 . В частности, берут 31 г TiO_2 и 19 г MoO_3 . Несмотря на летучесть MoO_3 , расчет совпадает с опытом без введения поправки на летучесть. По-видимому, в этих условиях MoO_3 не испаряется.

При получении сплава ванадия с титаном в шихте (согласно расчету) должно находиться не менее 60% V_2O_5 . Это подтверждает опыт. При повышении содержания V_2O_5 выход сплава увеличивается.

Ферроцирконий

Обычно ZrO_2 вступает в реакцию с алюминием только в смеси с легковосстанавливаемыми оксидами. При этом 50% циркония остается в шлаке в виде метаалюминатов циркония (двух- и трехвалентного). В качестве исходных веществ берут 13 г ZrO_2 , 7 г Fe_2O_3 и 6,2 г Al. Содержание циркония в сплаве в среднем составляет около 15%.

Сплавы, включающие хром

Методом алюмотермии получают разнообразные двух- и трехкомпонентные сплавы хрома с различными металлами (железом, кобальтом, никелем, молибденом, вольфрамом, ванадием и марганцем).

Для получения сплава железа с хромом берут реакцию смесь, состоящую из оксидов железа(III) и хрома(III).

Смесь с 36%-м (масс.) содержанием Fe_2O_3 дает хорошо проплавленный сплав лишь тогда, когда применяется алюминий, отсеянный от крупных зерен, а Cr_2O_3 — в виде плотного порошка (рыхлый порошок оксида хрома(III), приготовленный разложением бихромата аммония, для этой цели непригоден).

При получении небольших количеств сплава надо увеличить навеску оксида железа(III) в смеси с Cr_2O_3 , с тем чтобы реакцию шихты (смесь) составить из 12 г Fe_2O_3 , 18 г Cr_2O_3 и 10,4 г Al.

Сплав молибдена с хромом получают из Cr_2O_3 с MoO_2 (28 г MoO_2 и 42 г Cr_2O_3) или с MoO_3 (37—40% масс., так как он летуч и нужен некоторый его избыток).

Сплав кобальта с хромом получают, восстанавливая смесь 50% CoO с 50% (масс.) Cr_2O_3 .

Для получения сплава хрома с марганцем смесь составляют из 40% (масс.) Mn_3O_4 и 60% (масс.) Cr_2O_3 . Оксид Mn_3O_4 при реакции частично разлагается.

Для получения сплавов хрома с ванадием смесь оксидов следует приготовить из 20—25 г V_2O_5 и 15—20 г Cr_2O_3 , что несколько отклоняется от расчетных данных. Алюминий берут в теоретически необходимом количестве. Общее количество реакционной смеси должно составлять не менее 40 г.

Уравнение, позволяющее подсчитать количество трудновосстанавливаемого оксида в смеси для получения трехкомпонентных сплавов с хромом, очень громоздко. Поэтому состав смеси удобнее рассчитывать графическим методом с использованием треугольника Гиббса — Розебума. В качестве примера ниже приведены расчеты состава исходной смеси для получения сплава Cr—Fe—Mo .

На гранях треугольника (рис. 1.5) указывают состав шихты для получения двухкомпонентных сплавов Cr—Fe и Cr—Mo . Для получения феррохрома необходимо брать не менее 38% (масс.) Fe_2O_3 . Этому значению отвечает точка А. Для получения сплава хрома с молибденом в исходной смеси должно быть не менее 37% MoO_3 на стороне треугольника (точка В). Затем точки А и В соединяют прямой линией: это граница, определяющая составы смесей трех оксидов, которые могут быть восстановлены алюминием, т. е. все смеси оксидов, со-

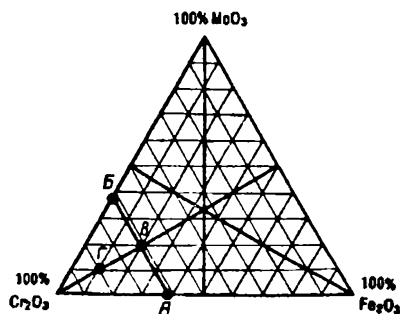


Рис. 1.5. Треугольник Гиббса — Розебума сплава хрома с железом и молибденом

став которых отображается диаграммой выше линии AB , восстанавливаются алюминием. Например, точке B отвечает состав смеси оксидов, состоящий из 20% MoO_3 , 20% Fe_2O_3 и 60% Cr_2O_3 . Эта точка расположена выше линии AB , следовательно, такая смесь оксидов будет восстанавливаться алюминием. Точка G расположена ниже линии AB , и смесь оксидов, соответствующая ей (т. е. 80% Cr_2O_3 , 10% Fe_2O_3 и 10% MoO_3), восстанавливаться алюминием не будет.

Массу алюминия рассчитывают по уравнению реакции восстановления оксидов. Например, для восстановления 50 г смеси, состоящей из 50% (25 г) Cr_2O_3 , 30% (15 г) Fe_2O_3 и 20% (10 г) MoO_3 нужно взять $8,87 + 5,07 + 3,75 = 17,69$ г Al . Реакцию проводят по общей методике.

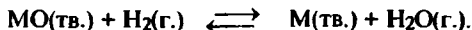
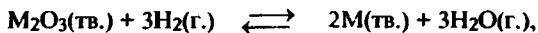
Подобным же образом рассчитывают состав смеси оксидов для получения других сплавов (например, $Cr-Mo-Mn$, $Cr-Mn-Co$, $Cr-Ni-Mn$, $Cr-V-Co$, $Cr-V-Ni$ и других).

1.2. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ПУТЕМ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ ВОДОРОДОМ

Наиболее интересным и перспективным методом получения чистых металлов является способ, основанный на применении газообразных восстановителей при получении металлов из оксидов.

1.2.1. Термодинамические закономерности реакций восстановления оксидов металлов водородом

О термодинамической способности оксидов металлов восстанавливаться водородом можно в первом приближении судить по изменению энергии Гиббса взаимодействия оксидной фазы с водородом (см. рис. 1.1 и табл. 1.1), протекающего по реакциям типа



Одним из подходов к определению условий восстановления оксидов является анализ диаграмм $\Delta G_f - T$ (см. рис. 1.1). Анализ начинается с определения по диаграмме соотношения H_2 / H_2O при заданной температуре (процедуру см. разд. 1.1.1).

Как видно, для некоторых оксидов (Cr_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) это соотношение достигает больших значений, $> 10^7$, поэтому их нельзя восстановить водородом без удаления из него паров воды. На практике получить водород без следов воды не удастся, хотя термодинамически это возможно.

Соотношение H_2/H_2O можно определить и из констант равновесия, которые для указанных реакций равны:

$$K_p = [H_2O]^3/[H_2]^3 \quad \text{и} \quad K'_p = [H_2O]/[H_2],$$

поскольку активность твердой фазы (оксид и металл) в выражении, определяющем константу реакции восстановления, равна единице. Как известно, между константой равновесия реакций восстановления и изменением энергии Гиббса образования оксидов имеется следующая зависимость:

$$\Delta G_f^\circ = -RT \ln K_p \quad \text{или} \quad K_p = \exp(-\Delta G_f^\circ / RT).$$

Константу равновесия можно подсчитать для каждого конкретного случая, поскольку значения энергии Гиббса образования из простых веществ — оксидов — приводятся в справочниках.

С помощью значений констант равновесия или соотношения H_2/H_2O можно предсказывать способность оксидов металлов к восстановлению.

Опытные данные подтверждают, что водородом (как и металлами) наиболее легко восстанавливаются оксиды, которые образуются с выделением небольшого количества тепла.

Водород в термодинамическом отношении (в состоянии равновесия) относительно слабый восстановитель, но на практике им можно восстановить довольно прочные оксиды. Объясняется это тем, что реакции восстановления водородом оксидов являются гетерогенными. Вследствие этого создаются условия для смещения равновесия в сторону получения металла за счет удаления из системы паров воды (один из продуктов реакции).

Используя этот метод, на практике получают различные неметаллы и металлы: Cu, Zn, Cd, Ga, In, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Mo, W, Fe, Co, Ni. Непрочные оксиды (серебра, ртути, некоторых платиновых металлов) при нагревании в атмосфере водорода могут взрываться. Это происходит вследствие быстрого выделения кислорода при разложении оксида и образования гремучей смеси $O_2 + H_2$.

При решении вопроса о том, возможно ли восстановление оксида водородом до металла, следует учитывать еще и скорость установления равновесия, особенно при невысоких температурах. Чем медленнее устанавливается равновесие реакции, тем больше времени потребуется затратить для получения металла. Иногда получить металл совсем не удастся, хотя термодинамически реакция восстановления вероятна.

Практически оксиды металлов, теплоты образования которых не превышают 145 кДж/моль атомов O (к таковым, согласно табл. 1.1, могут быть причислены оксиды Cu, Co, Ni и Fe), легко восстанавливаются при 350—500° С. Однако некоторые оксиды (CrO_3 , MoO_3 , MnO_2 , WO_3), относящиеся к тому же ряду, при этой температуре не восстанавливаются водородом до металла. Объясняется это тем, что они содержат элементы, способные существовать в разных степенях окисления, поэтому восстановление протекает ступенчато. Сначала из высших

оксидов сравнительно легко образуются соединения, содержащие химический элемент в промежуточной степени окисления, а затем при более высоких температурах уже получают низшие оксиды или соответствующие металлы. В частности, при восстановлении MnO_2 сначала относительно легко образуются Mn_2O_3 , затем Mn_3O_4 и, наконец, MnO , из которого получить металл уже очень трудно (очень высокая температура и совершенно сухой водород). При восстановлении V_2O_5 образуются последовательно V_2O_4 , V_2O_3 , VO . Восстановление V_2O_3 до VO проходит при $1700^\circ C$, а получение металла (из VO) — под давлением водорода и при еще более высоких температурах.

Количество водорода, требуемое для восстановления оксида до металла, вычисляют не из уравнения, а на основе константы равновесия (по ней определяют процент использования водорода). Такие расчеты справедливы только для установившихся равновесий, которые достигаются лишь при очень медленном пропускании водорода. Константа равновесия реакции восстановления CoO водородом при $400^\circ C$ равна 70,4, а при $1200^\circ C$ — 30,2. В первом случае используется 98,6% водорода, а во втором — 96,8%.

Отсюда следует, что при высоких температурах для восстановления CoO требуется водорода несколько больше, чем при низких температурах. Так как с понижением температуры константа равновесия закономерно увеличивается, можно предполагать, что при температурах ниже $400^\circ C$ (например, при 200 — $250^\circ C$) восстановление CoO должно проходить с большим использованием водорода. Однако на практике при этой температуре восстановление CoO не проводят, поскольку скорость этой реакции очень мала. Применение избыточного количества водорода (с целью сменить равновесие в сторону восстановления оксида) дает незначительный эффект и на практике приводит к непроизводительной затрате H_2 . Поэтому для экономии газа реакцию восстановления следует проводить, придерживаясь следующего правила: при высоких температурах пропускать водород над оксидом с большей скоростью, а при низких температурах, когда восстановление только начинается и скорость этого процесса мала, — с очень небольшой скоростью, но в течение длительного времени.

Необходимо учитывать и величину поверхности соприкосновения оксида с водородом. При малой величине поверхности для более полного использования H_2 его нужно пропускать медленнее.

Некоторое влияние на скорость восстановления оказывает физическое состояние оксида. Сильно прокаленные оксиды, имеющие крупнокристаллическую структуру, вступают в реакцию с водородом труднее, чем мелкодисперсные.

Наличие в водороде паров воды не мешает реакции восстановления в том случае, если их количество не превышает ее содержание в газовой фазе в момент равновесия. Однако доля использования водорода при наличии воды соответственно снижается.

Проблема получения спектрально чистых металлов путем восстановления оксидных фаз водородом сводится в основном к задаче получения чистых оксидов этих металлов и чистого водорода. Поэтому в определенных случаях нужно пользоваться только электролитическим водородом. Оксиды следует получать (по мере возможности) из очень чистых исходных веществ, что представляет собой довольно трудную задачу.

Все примеси, находящиеся в оксиде, при восстановлении водородом переходят в получаемый металл. Оксиды-примеси тоже восстанавливаются водородом; металл при этом загрязняется восстановленными продуктами (примесным элементом). Если же оксиды не реагируют с водородом (например, V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO_2 , Al_2O_3), то переходят в получаемый металл. Удалить оксиды-примеси из порошкообразного металла очень трудно, поскольку они находятся в мелкодисперсном состоянии.

Большинство металлов, получаемых описанным методом, прочно удерживает следы растворенного кислорода (его остатки удаляются с трудом и часто только при плавлении металла в атмосфере сухого водорода). Однако после такой переплавки в металле остается некоторое количество растворенного водорода, удалить который можно только повторной длительной выдержкой расплавленного металла в глубоком вакууме.

Некоторые физические свойства и химическая активность получаемых металлов зависят от температуры восстановления оксидов. Металлы, получаемые при низких температурах, имеют большую поверхность и очень реакционноспособны. Некоторые из них даже пирофорны и на воздухе часто самовозгораются.

Повышение температуры восстановления вызывает укрупнение кристаллов, т. е. уменьшение их поверхности. Внутренняя структура частичек металла при этом делается упорядоченной и более устойчивой, в результате чего химическая активность металла снижается.

Металлы, восстановленные при температуре ниже $T_{пл}$, часто имеют вид губки, что объясняется спеканием частиц. Такие металлы в отличие от порошкообразных более устойчивы. Температура спекания металлов $T_{спек} = K T_{пл}$, где K — коэффициент, равный 0,60—0,85.

Степень спекания металла зависит от времени нагревания. При очень длительном нагреве значение коэффициента K несколько снижается.

1.2.2. Общая методика

Восстановление металлов из их оксидов водородом наиболее удобно проводить в трубчатых электропечах. В этом случае оксиды помещают (рис. 1.6) в фарфоровую или кварцевую лодочку 3, которую вставляют в реактор — трубку 1 и нагревают в токе водорода до заданной температуры. Концы трубки закрывают резиновыми или корковыми пробками, в которые вставляют с одного конца трубку, подводящую H_2 , а с другого — трубку, отводящую пары воды и непрореагировавший водород.

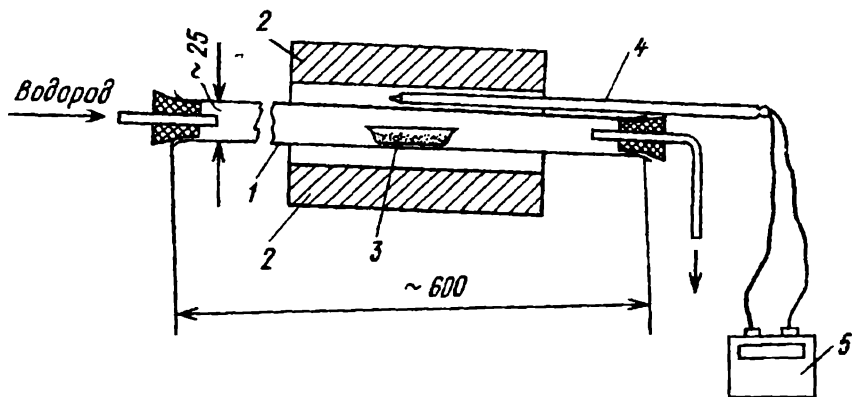


Рис. 1.6. Прибор для восстановления оксидов:
 1 — реактор (фарфоровая или кварцевая трубка); 2 — электропечь; 3 — лодочка с оксидом; 4 — термопара; 5 — пирометрический гальванометр

Поскольку при восстановлении оксидов образуется значительное количество воды, печь следует расположить несколько наклонно, чтобы вода не попадала на раскаленные части реактора.

Вода скапливается при восстановлении малопрочных оксидов (CuO , PbO , CoO , NiO), для которых константы равновесия восстановления имеют большие значения.

Для измерения температуры до 450°C применяют термометр, для более высоких — термопару. Так как при восстановлении водородом точного соблюдения температурного режима не требуется, термопару или термометр можно поместить вне трубки, с ее наружной стороны, в непосредственной близости от лодочки (см. рис. 1.6).

Нагревать реактор можно не только в печи, но и в пламени газовой горелки (для восстановления небольших количеств легковосстанавливаемых оксидов достаточно нагревания даже в пламени спиртовой горелки).

Если температура нагрева до $500\text{--}550^\circ\text{C}$, то реакцию можно вести не в лодочке, а прямо в стеклянной трубке с перетяжками (рис. 1.7). В такой реактор при помощи узкого шпателя или другого какого-либо приспособления вводят 2—5 г оксида и нагревают его в токе водорода. Если полученный металл окисляется на воздухе, его после окончания реакции запаивают в трубке. Для этого в трубке предварительно делают перетяжку, по которой и производят запаивание. Водород для восстановления получают или в аппарате Киппа, или в электролизере.

Собранный прибор проверяют на герметичность. Для этого в него медленно пропускают ток водорода, а трубку, отводящую этот газ, погружают на 3—4 см в воду. Если водород проходит через слой воды, то прибор герметичен.

После проверки прибора на герметичность через него пропускают

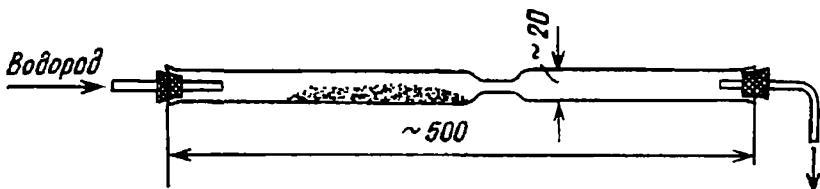


Рис. 1.7. Трубка с перетяжкой для восстановления оксидов

сильный ток водорода, чтобы вытеснить воздух. Водород, выходящий из трубки, через некоторое время собирают в пробирку (над водой) и поджиганием испытывают его чистоту. Когда весь воздух из прибора вытеснен, трубку нагревают в токе водорода, пропуская газ со скоростью 1—2 пузырька в секунду.

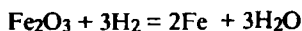
Появление влаги в газоотводной трубке указывает на то, что восстановление началось. При работе с большими количествами легковосстанавливаемых оксидов может скопиться довольно много воды, и она постепенно будет вытекать из трубки. Когда реакция близка к завершению, образование воды прекращается (по этому признаку можно, хотя и не вполне достоверно, судить об окончании реакции. Но при восстановлении трудновосстанавливаемых оксидов (например, MoO_3 , WO_3 , SnO_2 и некоторых других), когда значения констант равновесия реакции невелики и паров воды в газовой фазе мало, скопления влаги в газоотводной трубке может и не произойти.

Окончание реакции восстановления определить довольно трудно. Об этом можно судить по изменению цвета или уменьшению массы оксида, но только в том случае, если последний имеет постоянный и известный состав. Практически водород пропускают заведомо в избытке в течение 20—30 мин, после чего реакцию считают доведенной до конца. В тех случаях, когда восстановление проводят в прозрачных трубках и при температуре выше точки плавления металла, об окончании реакции можно судить по образованию металлических корольков.

После завершения реакции прибор охлаждают в токе водорода, отсоединяют газоподводящую трубку и вынимают лодочку с металлом. Нельзя разбирать прибор в горячем состоянии, поскольку проникший в трубку воздух может образовать с водородом взрывчатую смесь.

1.2.3. Получение индивидуальных металлов

Железо



Порошкообразный Fe_2O_3 (полученный высушиванием гидроксида железа при 110—120° С) начинает восстанавливаться водородом около 270° С (см. рис. 1.7). Реакция при этой температуре протекает довольно

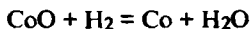
медленно, и продукт получается пирофорным, т. е. возгорается на воздухе. При восстановлении 1—1,5 г оксида железа(III) реакция идет в течение 1,5—2 ч. Есть данные, что восстановление оксида железа(III) начинается уже при 175° С, но протекает очень медленно.

Чтобы получить железо, более устойчивое к кислороду воздуха, восстановление надо вести при более высоких температурах (примерно около 550—650° С). В этих условиях восстановление заканчивается через 15—20 мин, и железо получается в виде тончайшего порошка, который уже не пирофорен.

Реакция восстановления протекает ступенчато. Сначала получается Fe₃O₄, а затем — металл. Если восстановление проводить при температуре выше 573° С, то образуется еще один промежуточный продукт — оксид железа(II) FeO_x, называемый вюститом.

При 600° С железо получается в виде спеченного порошка и легко поддается измельчению в ступке. При еще более высокой температуре (700° С) железо образуется в виде трудноизмельчаемой губки и обладает некоторой ковкостью.

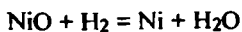
Кобальт



Восстановление CoO (не более 5 г) или других оксидов кобальта проводят в трубке водородом (см. рис. 1.7). Реакция начинается примерно при 120° С, но идет медленно. На практике восстановление проводят при температуре выше 120° С. При 250° С получается кобальт, обладающий пирофорными свойствами. Около 400° С и выше реакция восстановления идет легко, с образованием порошкообразного продукта, довольно устойчивого по отношению к сухому воздуху. При 400° С водород используется на 98,6%, а при 1000° С — на 97%.

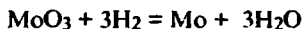
Кобальт в зависимости от температуры, при которой проводят реакцию восстановления, получается в различных кристаллических модификациях. Так, при 450° С металл имеет кубическую решетку, ниже этой температуры — гексагональную.

Никель



Для проведения реакции (см. рис. 1.7) берут 1—1,5 г NiO. Если восстановление проводить при 270—280° С, получается пирофорный никель, а при 350—400° С и выше — довольно устойчивый порошкообразный металл, пригодный для проведения процессов гидрирования. При этих температурах реакция заканчивается в течение 2—2,5 ч. Если температуру реакции повысить до 600—700° С, то скорость реакции увеличивается и время восстановления при этом можно сократить в 2—3 раза.

Молибден

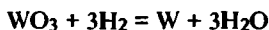


Исходным веществом получения молибдена служит MoO_3 (10—15 г). Восстановление MoO_3 имеет некоторые особенности: процесс проходит через образование промежуточных оксидов, которые имеют разные константы равновесия восстановления. К тому же на определенной стадии восстановления образуется эвтектика из оксидов, которая плавится около 600°C или несколько ниже. Восстановление следует проводить в приборе на рис. 1.6 в три стадии. Сначала реакцию ведут при $550\text{—}580^\circ\text{C}$ в течение 10—15 мин. При этом получается MoO_2 . Затем, не выключая тока водорода, температуру печи поднимают до 850°C , выдерживают 15—20 мин, после чего температуру повышают до 1100°C и через 15 мин заканчивают реакцию.

После окончания второй стадии восстановления металл содержит от 0,7 до 3% растворенного кислорода. Если полученный продукт окрашен в коричневый цвет, то в нем имеется MoO_2 . При 1100°C получается довольно чистый молибден, который все же содержит около 0,05% кислорода.

Порошкообразный молибден на воздухе постепенно окисляется. Хранить его следует в запаянной ампуле или в плотно закрытой склянке.

Вольфрам



Восстановление WO_3 проводят при $800\text{—}900^\circ\text{C}$ и выше. Процесс протекает ступенчато через образование W_2O_5 и WO_2 , которые можно выделить в свободном состоянии. Выше 1200°C в качестве промежуточного продукта WO_2 не образуется.

Для получения мелкодисперсного порошка вольфрама берут осажденный и прокаленный WO_3 и его восстановление ведут в две стадии: начинают при 720°C , а заканчивают при $800\text{—}860^\circ\text{C}$ (см. рис. 1.6).

Крупнозернистый вольфрам получают восстановлением WO_3 в токе сухого водорода при температуре не ниже $1000\text{—}1200^\circ\text{C}$, когда частицы вольфрама и его оксидов начинают укрупняться.

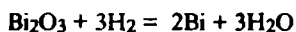
В настоящее время в связи с потребностями электроламповой промышленности подробно изучены условия восстановления оксидов вольфрама, что позволило получить порошок вольфрама с определенными размерами частиц.

Вольфрам можно получить и из оксида вольфрама(IV), причем восстановление его идет легко при $800\text{—}900^\circ\text{C}$ и выше.

В том и другом случае металл получается в виде серого порошка,

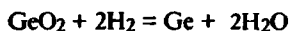
медленно окисляющегося на воздухе. Коричневая окраска указывает на неполное восстановление.

Висмут



Восстановление Bi_2O_3 (5—10 г) и других оксидов висмута проводят при 300—400° С (см. рис. 1.6). Металл получается в сплавленном виде и имеет розоватый оттенок. Из лодочки вынимается легко. На воздухе устойчив. Висмут можно очистить от примесей дробной кристаллизацией расплавленного металла.

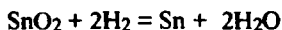
Германий



Восстановление 10 г GeO_2 проводят (см. рис. 1.6) сначала при 600° С, затем температуру повышают до 800° С и выдерживают 15 мин. Для получения металла в сплавленном состоянии температуру повышают до 1000° С.

Во время восстановления оксида некоторая часть получающегося германия возгоняется и оседает на внутренней поверхности трубки, образуя металлическое зеркало. На воздухе полученный металл устойчив.

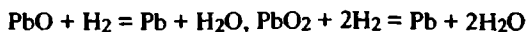
Олово



Восстановление ~ 10 г SnO_2 начинается (см. рис. 1.6) при температуре около 385° С, но реакция идет с небольшой скоростью. Оптимальная температура восстановления SnO_2 равна 750° С.

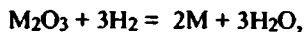
Если необходимо иметь олово в виде порошка, то полученный металл плавят ($T_{\text{пл}} = 504,9 \text{ К}$), выливают в нагретую ступку и после его застывания дробят пестиком. Порошок олова отсеивают от крупных кусков и операцию повторяют. Олово с большой поверхностью удобно использовать в различных синтезах.

Свинец



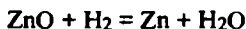
Разные оксиды свинца (в зависимости от их состава и способа изготовления) реагируют с водородом при различной температуре. В качестве промежуточного продукта при восстановлении PbO_2 всегда образуется PbO , который начинает реагировать с водородом при 185° С. Для ускорения процесса восстановления ~ 10 г оксида следует проводить (см. рис. 1.6) при 500° С и выше. Металл получается в сплавленном виде, а иногда в виде отдельных капель.

Галлий, индий, таллий



Получение этих металлов проводят (см. рис. 1.6) при 550—600° С. Исходными веществами являются соответственно не более 5 г Ga₂O₃, In₂O₃, Tl₂O. Металлы получают в сплавленном виде. Многие оксиды (ZnO, CdO, PbO, CuO), присутствующие в виде следов в исходных образцах, также восстанавливаются и загрязняют полученные металлы. Более чистые металлы образуются при электролитическом восстановлении их очищенных солей в водных растворах.

Цинк

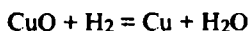


Процесс восстановления ZnO водородом имеет некоторые особенности. Реакция начинается при 450° С (т. е. несколько выше температуры плавления цинка), но идет с незначительной скоростью. С достаточной скоростью реакция идет только с сухим водородом при 500—550° С, но в этих условиях давление паров цинка равно примерно 5 мм рт. ст., и, следовательно, происходит потеря указанного металла вследствие испарения.

Восстановление проводят в приборе, показанном на рис. 1.6, нагреванием до 450—500° С 10 г ZnO в токе сухого водорода.

После охлаждения цинк (в виде блестящих шариков) остается в лодочке. Большое количество цинка уносится к отводному концу реактора, где металл конденсируется в виде капель (либо пылевидных частиц).

Медь



С сухим водородом CuO (до 15 г) начинает реагировать уже при 150° С с образованием активного мелкодисперсного продукта розового цвета. Однако восстановление CuO при этой температуре требует довольно длительного времени. При температуре около 500° С медь получается в виде спекшейся, но легкоизмельчаемой массы. Повышение температуры восстановления до 600° С приводит к сильному спеканию частичек и образованию губчатой меди, которая в порошок не растирается.

1.3. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Порошковая металлургия — это производство металлических порошков и изделий из них, а также композиций металлов с неметаллами методом спекания.

Методы порошковой металлургии используют, когда необходимые материалы и изделия нельзя получить путем плавки либо когда процесс спекания экономически более выгоден. Этим методом получают тугоплавкие металлы, карбидные твердые сплавы, пористые материалы, композиции из несплавлиющихся металлов и металлов с неметаллами. Так, сверхтвердые сплавы (например, победит) получают спеканием карбидов вольфрама и титана с порошкообразным кобальтом.

Композиции порошковой металлургии широко применяют в промышленности: например, из смеси W и Ag изготавливают контакты электрических прерывателей, из смеси Cu и C — щетки для электромоторов, токоснимателей (для трамваев и троллейбусов).

1.3.1. Общая методика

При получении образцов методом порошковой металлургии порошкообразный металл сначала прессуют, обычно на гидравлическом школьном прессе с общим усилием до 800 Н/см^2 , в специальной пресс-форме. Заготовка имеет вид круглой шайбы диаметром не более 6—8 мм (иначе она не будет обладать достаточной механической прочностью).

Сделанную заготовку в лодочке помещают в трубчатую печь. После вытеснения воздуха водородом заготовку прокаливают в токе H_2 при определенной температуре, меньшей температуры плавления взятого металла.

В результате диффузии атомов происходит спекание частиц металла. При этом объем заготовки уменьшается, постепенно исчезают поры, металл получается в компактном состоянии.

Движущей силой диффузии атомов является уменьшение энергии Гиббса с сокращением площади поверхности.

1.3.2. Получение некоторых малопористых металлов и композиций

Железо, кобальт, никель, медь

Индивидуальный металл (порошкообразный) спрессовывают и прокаливают в токе водорода. Для получения малопористых металлов (в частности, железа, кобальта, никеля) их прокаливают при $1100\text{—}1200^\circ \text{C}$ в течение 1,5—2 ч. Медь обычно прокаливают при $900\text{—}950^\circ \text{C}$. При более низкой температуре прокаливания (для железа, кобальта и никеля она составляет $800\text{—}900^\circ \text{C}$, а для меди — $600\text{—}650^\circ \text{C}$) металл получается в виде пористой губки.

«Сплав» меди с углеродом

В ступке смешивают порошкообразную медь и сажу (в массовом соотношении 95:5). Смесь тщательно перетирают, прессуют и спекают в токе водорода в течение 1—1,5 ч при 900°C .

Из порошкообразных металлов можно приготовить композиции любого состава. Отвешивают соответствующее количество меди и железа, смесь перетирают в ступке и спекают в токе водорода. Смеси, содержащие более 50% (масс.) меди, прокаливают при 900—950° С, а содержащие менее 50 % меди — при 1000—1100° С. Время прокаливания 1,5—2 ч.

«Сплавы» железа с кобальтом и никелем

Порошкообразное железо смешивают в нужной пропорции с порошкообразным кобальтом или никелем соответственно. После тщательного перемешивания (в ступке) смесь прессуют и спекают в течение 1,5—2 ч при 1100—1200° С.

1.4. ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОВ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ИХ ХЛОРИДОВ

Получение металлов из галогенидов находит широкое применение в химической технологии и неорганическом синтезе препаратов. Таким способом получают, например, титан, цирконий и гафний, а также другие металлы.

1.4.1. Термодинамические закономерности реакций восстановления галогенидов

Некоторые металлы почти невозможно получать из их оксидов, так как последние очень устойчивы к водороду и металлам-восстановителям. Применять в этих условиях для восстановления углерод тоже нельзя, поскольку образуются карбиды. Такие металлы получают либо электролизом, либо восстановлением щелочными металлами или магнием их галогенидов (наиболее часто хлоридов, фторидов и двойных фторидов).

Ориентировочно можно судить о возможности восстановления хлоридов другими металлами на основании энтальпии образования хлоридов из простых веществ ΔH_f° (табл. 1.2).

Примерно в такой же последовательности изменяется и энергия Гиббса хлоридов, которая более точно отображает прочность хлоридов (рис. 1.8).

Из диаграммы рис. 1.8 следует, что металлы, имеющие более отрицательное значение энергии Гиббса образования хлоридов из простых веществ, вытесняют металл из хлорида, имеющего меньшее значение ΔG_f .

Из рис. 1.8 следует, что чем меньше выделяется теплоты при обра-

Таблица 1.2. Стандартные значения энтальпии образования хлоридов, в кДж/моль ат. Cl*

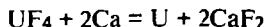
Хлорид	$-\Delta H_f^\circ$	Хлорид	$-\Delta H_f^\circ$	Хлорид	$-\Delta H_f^\circ$
SbCl ₅	87,44	FeCl ₃	133,1	VCl ₂	230,5
PCl ₅	87,12	GeCl ₄	135,0	AlCl ₃	234,7
HCl	92,2	CuCl	137,3	MnCl ₂	240,5
WCl ₆	99,72	VCl ₄	142,5	ZrCl ₄	245,5
WCl ₅	103,5	NiCl ₂	152	BeCl ₂	248,0
MoCl ₅	105,4	CoCl ₂	155	VCl ₄	285,0
CuCl ₂	107,8	SiCl ₄	164	MgCl ₂	322,4
FeCl ₂	113,9	SnCl ₂	165,5	CaCl ₂	397,2
HgCl ₂	114	GaCl ₃	175	LiCl	408,4
BiCl ₃	126,2	InCl ₃	179	NaCl	411,4
SbCl ₃	127,1	PbCl ₂	179,9	SrCl ₂	417,2
AgCl	127,1	InCl	186	RbCl	435,2
MoCl ₃	131	CdCl ₂	195,4	KCl	436,6
SnCl ₄	132,2	CrCl ₂	197,5	CsCl	442,4
		TiCl ₄	201	BaCl ₂	524
		TiCl	204		
		ZnCl ₂	207,6		

* Приведенный в табл. 1.2 ряд энтальпий образования хлоридов является условным, так как при высоких температурах значение ΔH_f несколько изменяется. При этом, следовательно, меняется положение хлоридов в ряду.

зовании хлоридов, тем выше от начала координат располагаются линии зависимости ΔG_f от T .

Диаграммы типа $\Delta G_f - T$ позволяют выбрать восстановитель при получении металлов из их хлоридов. Как видно, самыми подходящими восстановителями будут щелочные и щелочноземельные металлы. При этом необходимо, чтобы теплота химической реакции была достаточной для перевода одного из продуктов в жидкое состояние.

В ходе реакции фторида урана(IV) с кальцием



$$\Delta H_f, \text{ кДж/моль} = -1897,44 \quad - 2443,46$$

выделяется количество теплоты, которое достаточно для плавления CaF₂ и U.

Оценим значения выделяющейся теплоты ΔH и температуру начала реакции T_p с учетом того, что $\Delta H_{пл}(\text{CaF}_2) = 34,52$ кДж/моль, $\Delta H_{пл}(U) = 18,41$ кДж/моль. Для этого найдем общий тепловой эффект, равный

$$\Delta H_p = \Sigma \Delta H_f(\text{кон.}) - \Sigma \Delta H_f(\text{исх.}) + \Sigma \Delta H_{пл} = -2443,46 - (-1897,44) + 2 \cdot 34,52 + 18,41 = -458,57 \text{ кДж/моль.}$$

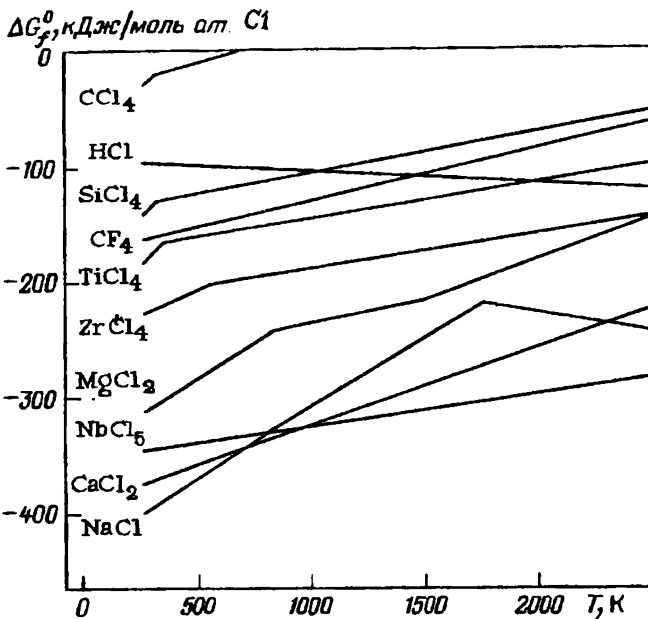


Рис. 1.8. Зависимость изменения энергии Гиббса образования галогенидов из простых веществ от температуры

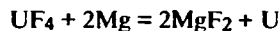
Аналогично по справочным значениям можно рассчитать $\Delta S_p = 196,65$ кДж/(моль · К), тогда

$$\Delta T_p \frac{\Delta H}{\Delta S} = \frac{458570}{196,65} \approx 2332^\circ \text{C}.$$

Температура плавления CaF_2 $T_{\text{пл}} = 1418^\circ \text{C}$.

Таким образом, теплоты реакции достаточно, чтобы получить конечные продукты в расплавленном состоянии, и тяжелые слитки урана будет легко отделить от шлака.

Если применять в качестве восстановителя магний, то этого не произойдет. Образующийся фторид магния(II) имеет $T_{\text{пл}} = 1263^\circ \text{C}$ и $\Delta H_{\text{пл}}(\text{MgF}_2) = -58,16$ кДж/моль



$$\Delta H_f, \text{кДж/моль} = -1897,44 \quad 2(-1112,94)$$

$$\Delta H_p = -2225,89 - (-1897,44) + 116,32 + 18,41 = -193,72 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S_p = 196,65 \text{ Дж/(моль · К)}, \quad \Delta T_p = 193\,720 / 196,65 = 985,1^\circ \text{C}.$$

Проведенный расчет показывает, что теплоты, выделяющейся в результате реакции, недостаточно для того, чтобы расплавить U и

MgF_2 . Требуется подогрев реактора на $600^\circ C$ (температура реактора должна быть $\sim 1500^\circ C$), только в этом случае пойдет реакция.

Если восстановитель и получаемый металл имеют высокие температуры плавления, то они могут образовать твердый раствор (интерметаллическое соединение). Атомы получаемого металла постепенно диффундируют внутрь восстановителя. Атомы восстановителя, диффундируя на поверхность, реагируют с хлоридом. Скорость реакции определяется скоростью их взаимной диффузии. Такие реакции можно использовать для насыщения основного металла другим элементом, получаемым из восстанавливаемого хлорида. В частности, для насыщения стали алюминием, хромом и некоторыми другими металлами ее нагревают в парах соответствующих хлоридов.

Если металл-восстановитель и восстанавливаемый металл — компонент хлорида образуют твердый раствор, то удалить из полученного сплава восстановитель достаточно трудно. Это удастся сделать лишь путем длительного нагревания полученного сплава с исходным хлоридом. Такой метод можно использовать для очистки некоторых металлов. В частности, олово можно очистить путем нагревания расплавленного металла с его хлоридом. При этом $SnCl_2$ вступает в обменные реакции с примесями олова (например, со свинцом и некоторыми другими металлами).

1.4.2. Общая методика

Сравнивая ΔG_f различных хлоридов, легко убедиться, что в качестве металла-восстановителя при получении металлов из хлоридов лучше всего применять цезий. Однако практическое применение нашли более доступные металлы (калий, натрий и кальций). Используя их, можно получить из хлоридов торий, титан, цирконий, скандий, марганец и некоторые другие металлы. В промышленности для получения титана в качестве восстановителя применяют магний. Объясняется это доступностью магния и тем, что он практически не содержит оксидов.

Благоприятные условия для проведения восстановления возникают в тех случаях, когда металл-восстановитель и металл, получаемый из хлорида, имеют невысокие температуры плавления и при реакции находятся в жидком состоянии. При получении олова из хлоридов $SnCl_2$ и $SnCl_4$ восстановлением цинком реакции протекают на границе раздела двух фаз (расплавленных металлов).

Наиболее активными восстановителями по отношению к хлоридам являются калий и натрий. Они легкоплавки и с большинством металлов не образуют интерметаллических соединений.

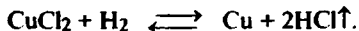
Калий и натрий реагируют с жидкими хлоридами уже при небольшом нагревании, но при этом продукты реакции образуют на поверхности восстановителя плотную корку, которая препятствует дальнейшему протеканию реакции. Поэтому калий или натрий приходится

применять в расплавленном или даже в парообразном состоянии. В таких условиях реакция развивается очень бурно. Расплавленные хлориды и пары металла разрушают материал аппаратуры (фарфор, кварц, стекло), поэтому для проведения реакций применяют металлические реакторы (например, стальные).

В тех случаях, когда используют легкокипящие хлориды и реакцию проводят в замкнутом пространстве, следует при конструировании аппаратуры учитывать развивающиеся в этих условиях большие давления.

Таким образом, при выборе аппаратуры необходимо учитывать физические и химические свойства исходных и получаемых веществ. Обычно реакцию восстановления проводят при повышенном давлении в запаянных толстостенных кварцевых трубках и стальных бомбах или при обычном давлении, пропуская пары хлорида над раскаленным металлом-восстановителем. Если же давление пара хлорида мало, то над соединением для его восстановления пропускают пары натрия (или калия), увлекаемые током водорода.

Можно восстанавливать хлориды и водородом, например



Один из продуктов реакции (хлороводород) можно удалить из зоны реакции, что смещает равновесие в сторону образования металла. Этим методом можно получать медь, таллий, серебро, железо, кобальт, никель, свинец и некоторые другие металлы. По мере увеличения теплот образования хлоридов константа равновесия реакции восстановления уменьшается. При получении хрома над его хлоридом надо пропускать немного больше водорода, чем это требуется по уравнению реакции. Водород не должен содержать пары воды. Многие металлы имеют большое сродство к кислороду, и поэтому получаемый металл будет загрязняться оксидами.

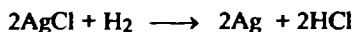
Для восстановления галогенидов вместо металлов можно применять и их гидриды. Последние более реакционноспособны, и при их использовании требуется меньший нагрев. Часто применяют гидрид кальция CaH_2 , который вследствие диссоциации создает восстановительную среду (выделяется водород), а это облегчает проведение реакции.

Чистота получаемых продуктов зависит от чистоты исходных веществ. Примеси посторонних хлоридов в исходной соли той же кислоты полностью восстанавливаются при использовании в качестве восстановителей щелочных металлов и загрязняют продукт. Оксиды щелочных металлов, пленка которых часто покрывает металл под действием хлоридов, часто образуют оксиды получаемого металла, что также загрязняет металл.

Выход продуктов при восстановлении металлов из их галогенидов приближается к теоретическому.

1.4.3. Получение индивидуальных металлов

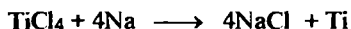
Серебро



В лабораториях часто накапливается хлорид серебра, из которого можно выделить серебро. Для этого нерастворимые осадки отфильтровывают, промывают разбавленной хлороводородной кислотой, затем водой и высушивают. Насыпают в лодочку (фарфоровую или кварцевую) 5 г хлорида, помещают в фарфоровую или кварцевую трубку и восстанавливают в токе водорода, как это описано при получении металлов из их оксидов (см. рис. 1.6) при 550—600° С. Восстановление можно вести и поместив хлорид непосредственно в трубку (см. рис. 1.7). Окончание реакции фиксируют по прекращению выделения хлороводорода (из газоотводящего конца трубки). Меняется внешний вид и цвет восстанавливаемого хлорида (серый цвет исчезает, поскольку образуется белый порошок). При этом объем вещества сильно уменьшается.

Титан

Восстановление натрием:



Реакцию проводят в бомбе (рис. 1.9, а). В стальной цилиндр 1 с плотно завинчивающейся крышкой 2 помещают натрий (очищенный от оксидов и керосина) и TiCl_4 так, чтобы смесь заполнила сосуд не более чем

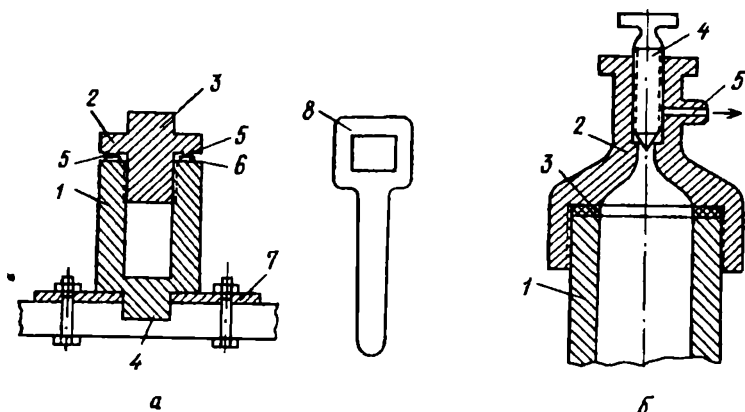


Рис. 1.9. Бомба для получения титана (а) и ее запорное устройство (б):

а — 1 — стальной цилиндр; 2 — крышка; 3 и 4 — четырехгранные выступы; 5 — нож; 6 — прокладка; 7 — крепление; 8 — ключ;
б — 1 — стальной цилиндр; 2 — крышка; 3 — медная прокладка; 4 — вит; 5 — отверстие для отвода газа

на $\frac{3}{4}$ его объема. Натрий берут в небольшом избытке [5—6% (масс.)]. Затем вытесняют воздух из цилиндра диоксидом углерода или водородом, плотно завинчивают крышку.

Давление в цилиндре повышается в момент реакции до $2 \cdot 10^7$ Па, поэтому толщина стенки прибора должна быть не менее 5—7 мм. Для достижения полной герметичности крышку 2 прибора плотно завинчивают с помощью ключа 8. По всей окружности крышки имеется специальный выступ треугольного сечения — нож 5; при сильном завинчивании крышки он слегка врезается в стенку цилиндра или в прокладку 6 из красной меди. Ключ 8 накладывают на выступ 3. Такой же выступ 4 в нижней части цилиндра вставляют в специальное крепление. Нагревают прибор в течение 3 ч в электропечи до 200—250° С, а затем быстро — до 550—600° С, выдерживают несколько минут и медленно охлаждают несколько часов.

Чтобы обеспечить герметичность прибора, иногда применяют крышку более сложного устройства (рис. 1.9, б). Крышку 2 навинчивают на цилиндр 1, в верхней части которого имеется медная прокладка 3 (в виде кольца). В верхней части крышки имеется винт 4, нижний конец которого конической формы. Такое устройство крышки дает возможность наполнить цилиндр газом через отверстие 5, не открывая ее.

Реакцию можно проводить и при более низкой температуре (например, около 200° С), но тогда в цилиндр с реакционной смесью следует поместить несколько стальных шариков, которые при встряхивании цилиндра разрушают твердые корочки Ti и NaCl, образующиеся на поверхности металлического натрия во время восстановления.

После окончания реакции крышку прибора отвинчивают, продукт реакции переносят на фильтр, промывают сначала спиртом для растворения возможной примеси непрореагировавшего натрия, а затем отмывают водой от NaCl, снова промывают спиртом и высушивают.

Полученный продукт содержит около 99,7% Ti и 0,3% различных примесей (наибольшее количество оксидов и нитрида титана, железа и др.).

Восстановление гидридом натрия:



Гидрид натрия (в отличие от металлического натрия) восстанавливает хлорид титана до металла при более низкой температуре. Работу начинают с приготовления NaNH. Прибор, в котором получают гидрид натрия (рис. 1.10), служит одновременно и для восстановления TiCl₄ до Ti.

В реактор 1 из кварца или тугоплавкого стекла помещают фарфоровую лодочку 2 с очищенным натрием. Натрий сверху покрывают тонким слоем хлорида натрия. Реактор соединяют с колбой 3, которую наполняют хлоридом титана(IV).

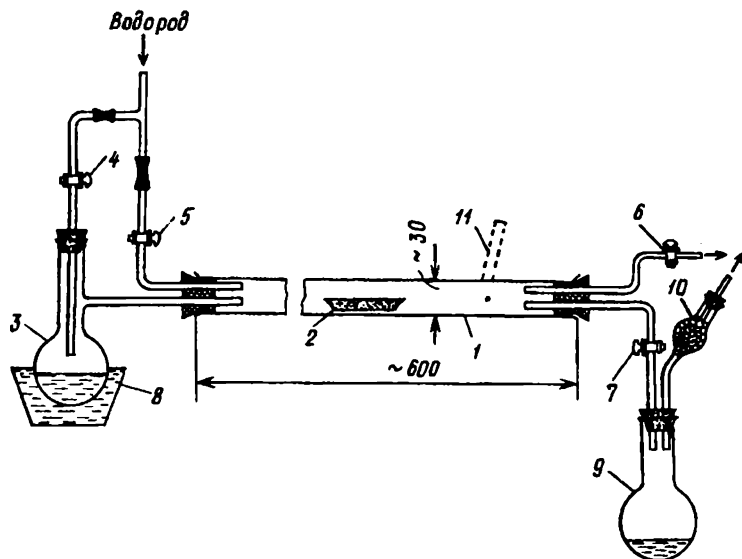


Рис. 1.10. Прибор для получения титана:

1 — реактор (кварцевая трубка); 2 — лодочка с натрием (гидридом); 3 — колба с хлоридом титана(IV); 4 — 7 — краны; 8 — водяная баня; 9 — приемник для непрореагировавшего $TiCl_4$; 10 — хлоркальциевая трубка; 11 — приспособление для наполнения лодочки металлическим натрием

Закрыв краны 4 и 6, а затем открыв 5 и 7, пропускают через прибор ток сухого и чистого водорода. Для вытеснения воздуха из колбы 3 закрывают краны 5 и 7 и, открыв краны 4 и 6, через прибор в течение некоторого времени пропускают водород.

Попадающие в трубку из колбы 3 пары $TiCl_4$ вытесняют из реактора пропуская водород (при закрытых кранах 4 и 6), когда краны 5 и 7 открыты. Затем приступают к получению $NaNH_2$. Для этого, продолжая пропускать водород через краны 5 и 7, нагревают реактор и длительное время (около 3 ч) выдерживают при $400-420^\circ C$. Определить окончание реакции образования гидрида трудно. Впрочем, некоторое количество непрореагировавшего натрия не мешает последующему получению титана.

Когда получение гидрида закончено, кран 5 закрывают и, открыв кран 4, нагревают на масляной бане 8 колбу 3 с $TiCl_4$ до слабого кипения. Пары $TiCl_4$ проходят над гидридом натрия и реагируют с ним. Реакция протекает при $300-350^\circ C$. При этом образуются свободный Ti , $NaCl$ и хлороводород. Титан и хлорид натрия остаются в лодочке. Температуру постепенно повышают и продукт прокаливают при $500-600^\circ C$ в течение нескольких минут. Подачу паров $TiCl_4$ в это время замедляют, для того чтобы предотвратить взаимодействие титана с

избытком указанного вещества в парообразном состоянии и тем самым не допустить потерь титана. Непрореагировавший $TiCl_4$ конденсируется в колбе 9, соединенной через хлоркальциевую трубку 10 с атмосферой. По окончании реакции, закрыв кран 4 и открыв краны 5 и 6, прогревают некоторое время реактор в токе водорода при 100—120° С, чтобы вытеснить из него пары $TiCl_4$. Затем, продолжая пропускать водород через прибор, дают ему остыть и только после полного охлаждения лодочку вынимают. Полученный темно-бурый порошок титана смывают спиртом на фильтр, промывают на фильтре сначала спиртом для удаления возможной примеси непрореагировавшего натрия, а потом водой для удаления $NaCl$.

В прибор пары $TiCl_4$ можно подавать вместе с водородом. Для этого колбу, содержащую хлорид титана(IV), нагревают на водяной бане до слабого кипения и при открытом кране 4 пропускают слабый ток водорода (несколько пузырьков газа в минуту). Такой способ подачи $TiCl_4$ удобнее, так как водород предупреждает скопление указанного парообразного вещества в газоотводной трубке, где он может конденсироваться; при этом полностью исключается возможность подсоса воздуха.

В качестве восстановителя можно применять также гидрид калия или металлический калий, однако реакция при этом происходит слишком бурно.

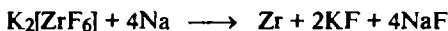
Реакцию восстановления $TiCl_4$ до титана можно проводить и в замкнутом пространстве (см. рис. 1.9 и 1.10). Для этой цели перед началом реакции колбу 3 с $TiCl_4$ слегка нагревают, так, чтобы пары $TiCl_4$ вытеснили воздух из реактора 1. Затем, закрыв все краны, нагревают то место трубки, где помещена лодочка с восстановителем. Пары $TiCl_4$ взаимодействуют с гидридом или с металлом, причем происходят выделение титана и образование соответствующего хлорида, т. е. твердых продуктов, что сопровождается падением давления. Уменьшение давления вызывает испарение жидкого $TiCl_4$ и поступление его паров из колбы в реакционное пространство, где он и восстанавливается. Чтобы давление в приборе не падало слишком сильно и не произошло засасывания в него воздуха, колбу нагревают до 90—100° С. Прибор должен быть абсолютно герметичным, так как при попадании в реактор воздуха получаемый Ti будет загрязнен TiO_2 и TiN . Однако даже при герметичности прибора полученный Ti обычно содержит некоторое количество TiO_2 , эквивалентное Na_2O , имеющемуся в металлическом Na .

Чтобы избежать загрязнения продукта, нужно вводить в реакцию чистый (неокисленный) натрий. Для этого к концу реактора 1 припаивают трубочку II (см. рис. 1.10), под которую ставят лодочку, а другой конец реактора неплотно закрывают пробкой. Воздух из реактора вытесняют сухим диоксидом углерода, открыв кран 5, а через трубочку II вливают из пипетки в лодочку предварительно расплавленный нат-

рий; в пипетку натрий набирают в атмосфере CO_2 . Если натрий затвердеет, можно вытолкнуть его из пипетки стеклянной палочкой или, осторожно нагрев среднюю часть пипетки, вылить расплавленный металл в лодочку. Реактор под лодочкой нагревают до $100\text{--}120^\circ\text{C}$, чтобы натрий распределился равномерным слоем по всей лодочке. Затем, не прекращая тока CO_2 , открывают пробку в конце реактора и быстро вдвигают лодочку. Диоксид углерода вытесняют водородом и проводят восстановление TiCl_4 до Ti , как описано выше.

Полученный таким путем титан представляет собой серый порошок. На воздухе он устойчив.

Цирконий



В качестве исходного вещества применяют гексафтороцирконат(IV)калия $\text{K}_2[\text{ZrF}_6]$, на 283 г которого берут 9,2 г натрия. Реакцию проводят в бомбе при 500°C так же, как это описано выше при получении титана (см. рис. 1.9).

Получаемый при этом продукт представляет собой серый порошок, содержащий около 99,3% (масс.) циркония.

Хром



В качестве исходного вещества берут 0,2—0,3 г CrCl_3 , поскольку CrCl_3 очень гигроскопичен. Восстановление проводят в фарфоровой или кварцевой лодочке, помещенной в трубку (см. рис. 1.6), пропуская через нее предварительно тщательно очищенный водород, так как кислород или пары воды образуют с хромом оксиды.

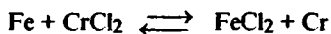
Реакцию восстановления проводят в две стадии: сначала при $400\text{--}500^\circ\text{C}$ в течение 15—20 мин получают CrCl_2 , а затем температуру повышают до $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$.

В момент равновесия в газовой фазе находятся главным образом водород и очень небольшое количество хлороводорода. Например, при 1192°C константа равновесия реакции восстановления равна 0,245. Поэтому водород нужно пропускать в большом избытке (значительно больше, чем это требуется по расчету) и процесс восстановления следует вести не менее 1—2 ч. В таких условиях хром получается в порошкообразном состоянии.

После охлаждения прибора в токе водорода порошок пересыпают в пробирку и запаивают ее. Этот метод не имеет практического значения из-за большого расхода водорода.

Хромовое покрытие на железе

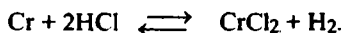
Хром обладает высокой твердостью и износостойкостью. Описанным ниже способом хром восстанавливают из хлорида CrCl_2 железом:



и получают на поверхности железа прочный диффузионный слой хрома.

Поскольку хлорид хрома(II) — гигроскопичное и труднодоступное вещество, его получают одновременно с созданием диффузионного хромового покрытия, добавляя в реакционную массу $\text{Cr} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Процесс проводят в трубчатой печи. Через реакционную массу пропускают небольшое количество хлороводорода. Во всех этих случаях образуется CrCl_2 :



Ниже приведены два способа покрытия железа хромом.

I способ. В фарфоровую трубку длиной 40—50 см помещают стальной предмет, очищенный от ржавчины, и засыпают его порошком феррохрома или хрома, зерна которого должны иметь диаметр 2—3 мм. Затем воздух из трубки вытесняют хлороводородом и, пропуская слабый ток HCl , нагревают трубку до 800—1000° С. Выходное отверстие трубки закрывают пробкой с газоотводной трубкой.

Хлороводород можно получить из NaCl при действии на него концентрированной H_2SO_4 или из хлороводородной кислоты, приливая к ней из капельной воронки H_2SO_4 (конц.). Для осушки хлороводорода и подсчета его количества, поступающего в трубку, где проводится хромирование, хлороводород пропускают через промывную склянку с концентрированной H_2SO_4 .

Хромирование продолжается 3—4 ч; за это время нужно пропустить через слой феррохрома 1—2 л хлороводорода. При больших количествах хлороводорода процесс протекает интенсивнее, но может происходить коррозия хромируемой стали.

Стальные предметы при хромировании покрываются серебристо-матовым слоем металла. Тонкие стальные пластинки, хромируемые таким путем, целиком превращаются в феррохром, содержащий почти столько же хрома, сколько его было в исходном феррохроме.

II способ. В тигель (фарфоровый, шамотный или стальной) помещают стальные предметы и сверху засыпают их порошком феррохрома. В феррохром добавляют около 0,5% (масс.) NH_4Cl и 0,5% (масс.) безводного CrCl_3 . Тигель закрывают крышкой, помещают в другой, больших размеров тигель или в стальной стакан и все свободное пространство между стенками тигля и стакана засыпают порошком древесного угля (либо сажи). Большой тигель (или стакан) также закрывают крышкой и помещают в тигельную электропечь. Процесс хромирования проводят в течение 3—4 ч при 800—1000° С. Хромируемые стальные предметы при этом покрываются серебристо-матовой пленкой хрома. Стальные пластинки толщиной 0,5—1 мм нацело превращаются в феррохром.

Основным действующим началом в описанных процессах хромирования является CrCl_2 , образующийся при действии на хром хлороводорода, или CrCl_3 .

Хром отлагается на поверхности стали, затем постепенно диффундирует в более глубокие слои. Глубина проникновения хрома в сталь и степень насыщения им определяются сортом стали, содержанием хрома в феррохроме, концентрацией CrCl_3 в газовой фазе, продолжительностью процесса и температурой.

Аналогично проводят реакции по насыщению железа вольфрамом, титаном, ванадием, кремнием, бором и некоторыми другими элементами. Стальной предмет засыпают порошком соответствующего ферросплава и длительное время нагревают. Предварительно к ферросплаву примешивают ~ 1% (масс.) NH_4Cl . При высокой температуре NH_4Cl диссоциирует на аммиак и хлороводород, который дает хлорид железа(II) и металл, образующий покрытие.

В отсутствие хлоридов в газовой фазе процесс идет очень медленно, и насыщение поверхности стали осуществляется в основном только за счет контактной диффузии из порошка ферросплава.

Кобальт и никель

Эти металлы можно легко получить из соответствующих хлоридов (CoCl_2 или NiCl_2):



тем более что указанные соли достаточно легко очистить путем простой перекристаллизации.

Хлориды (5—10 г), предварительно обезвоженные, сушат в фарфоровой чашке в сушильном шкафу при 150°C . Затем их переносят в фарфоровую лодочку, помещают в фарфоровую трубку и восстанавливают водородом при температуре около 600°C .

Нет надобности тщательно высушивать водород. Оксиды металлов, которые могут образоваться под действием паров воды, легко восстанавливаются водородом. Работу проводят так же, как при получении из оксидов определенных металлов. При реакции выделяется большое количество хлороводорода. Газы, образующиеся при реакции, нужно отводить под тягу или пропускать через воду либо через раствор щелочи.

1.5. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

1.5.1. Основные термодинамические закономерности электролиза

Электролитический метод применяют как для получения металлов, так

и для их разделения и очистки. Благодаря его относительной простоте метод находит промышленное и лабораторное применение. Электролиз проводят с использованием растворимых и нерастворимых анодов, применяют водные и неводные растворители.

Для ориентировочного суждения о порядке восстановления ионов металлов на катоде можно использовать ряд стандартных электродных потенциалов, относящихся к обратимым электродным потенциалам, применимый к равновесным условиям.

Стандартные электродные потенциалы вычисляют по формуле

$$E^0 = -\Delta G_{f,p}^0 / nF, \text{ В},$$

где $\Delta G_{f,p}^0$ — изменение стандартной энергии Гиббса; F — число Фарадея; n — число отданных или принятых электронов во время окислительно-восстановительного процесса.

Величина ΔG_f^0 в данном случае представляет собой изменение энергии Гиббса при переходе металла в раствор, т. е. энергию гидратации ионов, значение которой приведено в справочниках. Поскольку потенциал отдельного электрода определить нельзя, значение ΔG_f^0 приводится в водородной шкале, а потенциал водородного электрода принят за нуль. Например, ΔG_f^0 для реакции $\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$

$$\Delta G_{f,p}^0 = \Delta G_f^0(\text{Fe}^0) - \Delta G_f^0(\text{Fe}^{2+}) = 0 - (-84,88) = 84,88 \text{ кДж/моль}.$$

Отсюда E^0 железного электрода

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -84\,880 / 2 \cdot 96\,487 = -0,44 \text{ В}.$$

В действительности в стандартных условиях по отношению к водородному электроду потенциал железного электрода равен $-0,25 \text{ В}$, и величина E зависит от рН раствора. Эта зависимость выражается соотношением

$$E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,25 - 0,06 \text{ рН}.$$

Несовпадение реального потенциала E железного электрода с расчетным значением объясняется тем, что реальное является средним из двух потенциалов (водородного электрода и железного).

В принципе, чем более положителен стандартный электродный потенциал, тем более вероятна разрядка иона на катоде. Порядок выделения металлов часто не соответствует общеизвестному ряду стандартных электродных потенциалов, поскольку электродный процесс имеет сложную природу и состоит из многих стадий.

Скачок потенциала, вычисляемый по уравнению Нернста, относится к неработающему электроду, когда к нему не подведен потенциал. В этом случае имеют дело с равновесным потенциалом. При проведении электролиза в прикатодном слое происходит разрядка ионов, и их концентрация постепенно убывает. При этом происходит непрерывная

миграция ионов из глубины раствора за счет диффузии ионов под действием градиента концентрации. Небольшой вклад в миграцию ионов к катоду вносит электрическое поле между катодом и анодом.

Катодное восстановление иона металла — сложный многостадийный процесс. Он заключается в проникновении гидратированного иона металла через двойной электрический слой на поверхности металла (с одновременной потерей гидратной оболочки и присоединением анионами электронов), возникновении зародышей и роста их. Скорость электрохимической реакции можно выразить через плотность тока на катоде (в A/m^2), поскольку именно плотность тока определяет массу металла, выделившегося на катоде.

Чаще всего электрохимическое получение металлов проводят из водных растворов простых солей (сульфатов, хлоридов или нитратов). Такой метод лежит в основе гидроэлектрометаллургических процессов, т. е. процессов извлечения металлов из руд и их очистки при помощи электролиза. Этим методом получают и очищают ряд металлов (медь, никель, цинк, кадмий, олово, свинец, серебро, золото, марганец и др.). Электролитическое выделение металлов используется также для защиты основной металлической конструкции от коррозии или разрушения (при помощи покрытий из более устойчивых металлов или их сплавов). В связи с невысоким отрицательным значением потенциала выделения водорода на катоде некоторые из ряда металлов не могут быть выделены. Если перенапряжение выделения водорода на осаждаемом металле велико, то выход по току может приближаться к 100%. Это имеет место, в частности, при выделении цинка из водных растворов при высоких плотностях тока.

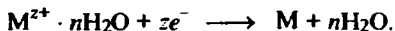
При электровыделении металлов всегда подбирают условия, при которых не наблюдается выделения водорода.

Из водных растворов (например, хлоридов) получить литий и натрий не удастся, но если электролиз вести на ртутном катоде, то возможно получение амальгам (лития или натрия) с выходом по току 100%.

Проблема получения металла (без параллельного электролиза воды) может быть решена, если использовать апротонные и другие неводные растворители, например ацетонитрил, пропиленкарбонат, которые восстанавливаются при высоких катодных потенциалах (до -3 В).

Щелочные, щелочноземельные металлы, алюминий, магний и некоторые тугоплавкие металлы могут быть осаждены путем электролиза расплавов (например, алюминий получают из глиноземного расплава в $Na_3[AlF_6]$, который обычно называют криолитом).

Суммарная катодная реакция при получении металлов из гидратированных ионов с последующим их переходом в кристаллическую решетку может быть представлена в виде

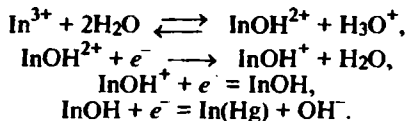


Осаждение твердого металла является наиболее сложным электрохимическим процессом. Он включает как специфическую стадию обра-

зования новой фазы — зародышей, — так и последующий их рост. Кинетические закономерности наиболее просты для электровыделения металлов на ртути.

На жидких электродах (ртуть, галлий, индий) из водных растворов можно получать разные металлы, как с низкой активностью (медь, серебро), так и весьма активные (натрий, литий). При этом образуются соответствующие амальгамы, а разряд ионов водорода не наблюдается.

Примером является разряд ионов индия:



В рассматриваемом случае процесс протекает многостадийно. Медленная стадия определяется переносом одного электрона:

$$i = k a_{\text{InOH}^{2+}} \exp(-\alpha EF/RT),$$

где α — коэффициент переноса; k — константа скорости катодного процесса; $a_{\text{InOH}^{2+}}$ — активность иона In^{III} .

Учитывая, что $a_{\text{InOH}^{2+}}$ может быть найдена из равновесия

$$a_{\text{InOH}^{2+}} = a_{\text{In}^{3+}} a_{\text{H}_2\text{O}} K_p,$$

и подставляя в предыдущее, найдем, что ток катодного выделения индия составляет

$$i = K_1 a_{\text{In}^{3+}} a_{\text{H}_3\text{O}^+}^{-1} \exp(-\alpha FE/RT), \quad K_1 = k K_p.$$

Из анализа этого уравнения следует, что логарифм тока линейно зависит от потенциала, концентрации ионов индия(III) и обратно пропорционален концентрации ионов H_3O^+ . Иными словами, при получении индия необходимо повышать как концентрацию ионов In^{3+} , так и величину pH. Отсюда можно предложить один из рецептов электровыделения индия. Соответствующие параметры электролита приведены ниже.

Компоненты раствора	Концентрация электролита, г/л	Примечания
Сульфат индия(III) $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$	50	$T = 291 + 298 \text{ K}$
Тартрат натрия(I) $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	250	$I = 50 \div 250 \text{ A/m}^2$
Хлорид натрия NaCl	80	} pH 9 + 10
Сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	40	
Аммиак (водный, 25%-й) NH_4OH	250	

Существенное значение имеют добавки ПАВ и комплексообразователей, которые обеспечивают более высокий выход продукта. Металлы с большим отрицательным потенциалом (щелочные, щелочноземельные) электролизом их водных растворов получить не удастся. Некоторые металлы, например ванадий, тантал, ниобий, хотя, по-видимому, и выделяются вначале на катоде в виде тончайших слоев, но уже в дальнейшем практически идет лишь разряд ионов водорода, что объясняется незначительной величиной перенапряжения выделения водорода на этих металлах.

При получении металлов электрохимическим способом большое значение имеет структура осадка металла на катоде. Плотные мелкокристаллические осадки необходимы для получения электролитических покрытий на металлах. Такие покрытия используют для получения фольги, например из меди. Возможно получение губчатых осадков металлов, состоящих из мелкозернистых рыхлых отложений (дендритов), которые в дальнейшем переплавляют или используют в порошковой металлургии. Например, в порошковой металлургии используется железо, получаемое путем электролиза расплавленного безводного хлорида железа(III). При этом железный анод (под действием выделяющегося хлора) переходит в FeCl_3 , а на катоде выделяется железо в виде чешуек. Электролиз, из-за легкой испаряемости хлорида железа ведут в закрытом электролизере.

Предложена следующая эмпирическая формула, позволяющая установить зависимость между концентрацией вещества в электролите c , плотностью тока i и продолжительностью электролиза τ :

$$c = k i \tau^{0.5},$$

где k — эмпирический коэффициент.

Из формулы следует, что чем больше сила тока, тем быстрее наступает момент выделения губчатого осадка вследствие обеднения прикатодного пространства ионами металла.

Для получения губчатых осадков при электролизе используют разбавленные растворы электролитов и при высокой плотности тока, величина которого больше предельного значения. При этом наряду с металлом в большинстве случаев выделяется еще и водород.

Как правило, для получения губчатых осадков используют электролит, содержащий простые соли. Многие металлы, особенно благородные (серебро, золото, платина), осаждаются из простых солей в виде губки и при плотностях тока, меньших предельной. Плотные мелкокристаллические осадки этих металлов получают при электроосаждении из комплексных солей.

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) применяют при получении плотных металлургических покрытий. В каждом конкретном случае их подбирают опытным путем.

При осаждении амфотерных металлов на структуру осадка влияет рН раствора. Например, лужение проводят из растворов сульфата олова(II), в то время как губчатое олово получают из раствора электролита с добавками щелочи.

Приведенные методы электровосстановления относятся к получению металлов в порошкообразном состоянии или в виде губки. Для получения металлов в компактном виде осадки осторожно снимают с катода скальпелем, промывают водой и сплавляют.

1.5.2. Общая методика

В качестве электролизера применяют стеклянную ванну. Можно также изготовить ванну из органического стекла, если оно устойчиво к применяемым электролитам. Отдельные пластины из оргстекла склеивают в виде ванны, используя в качестве клея оргстекло, растворенное в дихлорэтаноле. Для получения нескольких граммов металла объем ванны должен равняться 1,5—2 л. Принципиальная схема включения электролизера приведена на рис. 1.11.

Площадь электродов должна составлять 5—10 см². В качестве источника постоянного тока следует использовать батарею аккумуляторов (или выпрямитель) с регулируемым напряжением. При включении электрического тока необходимо следить за силой тока, приходящейся на единицу площади электрода (1 м²), которая указывается в конкретных методиках. Напряжение может быть разным и зависит от расстояния между электродами, их площади и электропроводности электролита.

Теоретическое количество металла, выделяющегося на электроде, вычисляют по закону Фарадея. Иногда наблюдаются кажущиеся отклонения от этого закона, связанные с тем, что на электродах протекают побочные процессы (например, выделение водорода или окислительно-восстановительные реакции с органическими добавками, которые иногда вводят в электролит).

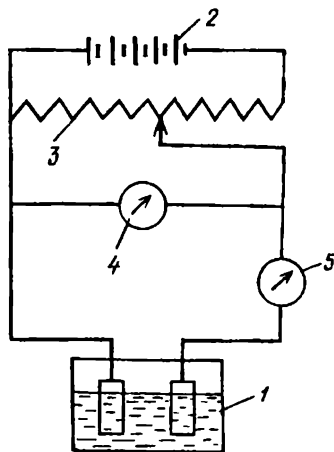
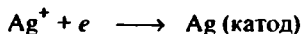


Рис. 1.11. Схема включения электролизера:
1 — электролизер; 2 — источник постоянного тока; 3 — реостат; 4 — вольтметр; 5 — амперметр

1.5.3. Получение индивидуальных металлов

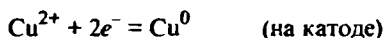
Серебро



Серебро в виде дендритов получают электролизом нитрата серебра. Содержание нитрата может колебаться в широких пределах (10—100 г/л). Электролиз лучше вести с платиновыми электродами. Плотность тока 10—50 А/м². Необходимо следить за тем, чтобы вырастающие дендриты серебра не касались анода и не произошло замыкания электродов. Дендриты время от времени следует разрушать стеклянной палочкой, чтобы они падали на дно электролизера. Выделившееся серебро отфильтровывают на пористой стеклянной пластинке. Оставшийся электролит полностью выпаривают в фарфоровой чашке под тягой. При 159,5° С нитрат серебра плавится, а около 300° С разлагается.

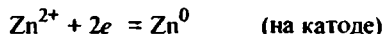
Полученное серебро можно сплавить ($T_{\text{пл}} = 960^\circ \text{C}$) в тигле, добавив в качестве флюса небольшое количество буры или карбоната натрия.

Медь



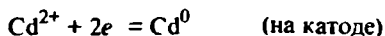
При электролизе используют медный катод и растворимый анод из меди. Электролиз проводят при 40—50° С из электролита состава 35—40 г/л $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 40—45 г/л H_2SO_4 при анодной плотности $i = 100 \text{ А/м}^2$. Для уменьшения сопротивления ванны желательно добавить 50—100 г/л Na_2SO_4 . Порошок меди, снятый механически с катода, промывают водой, а затем спиртом или ацетоном.

Цинк



Электролиз ведут из электролита, содержащего (г/л) 450—500 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 50—65 H_2SO_4 , — при 30—40° С и катодной плотности $i_{\text{к}} = (3—5) \cdot 10^2 \text{ А/м}^2$. Анод — свинцовый, катод — из листового алюминия. После механического удаления образовавшейся губки ее промывают последовательно водой, спиртом, ацетоном (или эфиром).

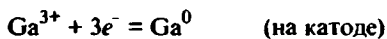
Кадмий



Порошкообразный кадмий получают из электролита, содержащего (г/л) 80—100 $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$, 200—250 NaCl , — при 20° С и катодной плотности $i_{\text{к}} = (0,5 \div 0,6) \cdot 10^2 \text{ А/м}^2$. Анод — свинцовая пластинка,

катод — платиновый. Полученный кадмий тщательно отмывают от хлорид-иона, вызывающего коррозию, и высушивают.

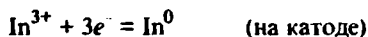
Галлий



Хлорид галлия(III) [6,9 г/л] растворяют в воде, подкисленной несколькими каплями хлороводородной кислоты до pH 1—2. Электролит подвергают электролизу с платиновыми электродами. Галлий выделяется в жидком виде и по мере накопления стекает на дно сосуда. Полученный галлий, если в нем предполагают наличие примесей других металлов, очищают.

В качестве электролита можно использовать галлат натрия. Для его приготовления берут 13,2 г гидроксида галлия(III), промывают водой на фильтре, растворяют в 25 мл NaOH (концентрация исходного раствора щелочи 12 моль/л) и разбавляют раствор в 3—4 раза. Полученный раствор галлата натрия подвергают электролизу.

Индий



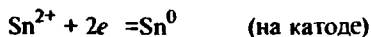
Сульфат индия(III) [14 г/л] растворяют в воде, добавляют 1%-й желатин и подвергают электролизу при катодной плотности тока $i_k = 100 \text{ А/м}^2$ с использованием платиновых электродов. Вместо платинового можно воспользоваться также катодом из листового алюминия. Его полируют, а затем промывают бензином или эфиром. Индий снимают с катода механически. Сплавляют индий под слоем смеси $\text{KHSO}_4 + \text{NaOH}$ (1 : 1) при 600—800° С.

Таллий



Таллий получают электролизом подкисленного раствора (15 г/л) Pt_2SO_4 с платиновыми электродами и катодной плотностью тока $i_k = 10 \text{ А/м}^2$. Металл выделяется в виде губки. При уменьшении плотности тока губка получается более плотной, а при увеличении — более рыхлой. Полученный таллий снимают с катода механически, промывают водой, сплющивают молотком и сплавляют в атмосфере водорода. Во избежание окисления хранить таллий следует под слоем керосина (или в хорошо закрытой склянке).

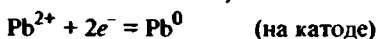
Олово



Электролит имеет следующий состав (г/л): SnSO_4 — 50, Na_2SO_4 — 50, крезол — 10, H_2SO_4 — 30—50. Температура электролита 20—25° С. Электроды — оловянные пластины.

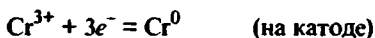
Иногда электролитом является 30%-й раствор SnCl_2 . В качестве исходного вещества берут $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Приготовленный раствор следует подкислить хлороводородной кислотой для предупреждения гидролиза соли. Electroды — графитовые, катодная плотность тока $i_k = 100 \text{ А/м}^2$.

Свинец



PbO (55,75 г) или Pb(OH)_2 (60,25 г) растворяют в 500 мл 50%-го раствора NaOH . В раствор добавляют 50—80 г/л Na_2CO_3 . Электролиз ведут при 18—22° С при катодной плотности $i_k = 300 \text{ А/м}^2$. Площадь анода должна быть в 5—8 раз больше площади катода. Катодом является листовое железо, анодом — листовый свинец. Свинец, полученный в виде губки, тщательно отмывают от щелочи холодной водой и высушивают (промывают электрод ацетоном). Сухая губка легко растирается в порошок, который сплавляют в королек при 330° С.

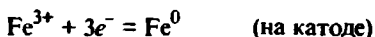
Хром



Электролитический хром получают из хлоридного или сульфатного электролита. Электролит имеет следующий состав (г/л): $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — 220—430, NH_4Cl — 50—60. Электролиз проводят при 15—20° С при катодной плотности $i_k = 200 \div 300 \text{ А/м}^2$. Катод — медная пластинка, анод — платиновый. Образующийся губчатый хром содержит растворенный в нем водород (он абсорбируется металлом) и некоторые другие примеси.

Для получения листового хрома используют электролит следующего состава (г/л): CrO_3 — 250, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ — 3—4. Электролиз проводят при 50—60° С и катодной плотности тока $i_k = 100 \text{ А/м}^2$. Катодом является листовая медь, анодом — свинец в виде пластины. Катод с осадком для отделения хрома помещают в азотную кислоту, в которой будет растворяться только медь.

Железо



В промышленности порошкообразное железо готовят в основном электролизом расплавленного безводного FeCl_3 с железными электродами. Выделение железа происходит на катоде. Убыль хлорида железа пополняется за счет взаимодействия выделяющегося хлора с железным анодом. Реакцию проводят в герметичном электролизере. $T_{\text{кип}}(\text{FeCl}_3) = 315^\circ \text{С}$, $T_{\text{пл}} = 307,5^\circ \text{С}$.

Для получения порошкообразного железа в лаборатории берут

электролит следующего состава (г/л): $\text{FeCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} — 30$, $\text{NH}_4\text{Cl} — 100$. Электролиз проводят при катодной плотности $i_k = 100 \text{ А/м}^2$ и 30°С . Количество хлорида железа(II) можно увеличить до $50—55 \text{ г/л}$ (в этом случае электролиз нужно вести при большой плотности тока, например при 200 А/м^2 , и 50°С).

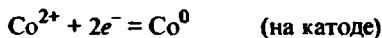
Порошкообразное железо можно получить и из сульфатных растворов. Содержание сульфата железа(II) в этом случае должно лежать в пределах $20—150 \text{ г/л}$. В электролит добавляют $100—150 \text{ г/л}$ сульфата калия (или хлорида аммония). Электролиз ведут при катодной плотности тока $i_k = 100 \div 200 \text{ А/м}^2$. При появлении в растворе взвеси $\text{Fe}(\text{OH})_3$ электролит следует подкислить.

Нужно учесть, что при уменьшении pH раствора выход железа снижается. Из сильнокислых растворов этот металл не выделяется.

Во всех случаях аноды изготавливают из листового железа.

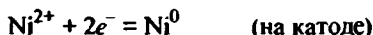
Получаемое железо содержит небольшое количество гидроксидов и водорода, растворенного (абсорбированного) в металле. Продукт нужно тщательно отмыть от солей железа. Металл полезно подвергнуть пассивации, опустив его в раствор, содержащий $3—4 \text{ г/л NaNO}_3$ и $2—3 \text{ г/л Na}_2\text{CO}_3$. Металл нужно промыть сначала дистиллированной водой, а затем ацетоном или спиртом и высушить.

Кобальт



Электролитом является насыщенный раствор сульфата кобальта(II). В качестве исходного вещества берут $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Электролиз проводят при $50—60^\circ \text{С}$ и $i_k = 25 \div 30 \text{ А/м}^2$. Анод изготавливают из листового свинца, а катод — из нержавеющей стали, на которой образуется губчатый кобальт.

Никель



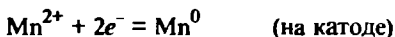
Для получения порошкообразного никеля применяют хлоридные, сульфатные и смешанные электролиты. Например, используют электролит следующего состава (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} — 20$, $\text{NaCl} — 10$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 — 20$. Электролиз ведут при $30—35^\circ \text{С}$, pH $4—4,5$ (добавляют разбавленную серную кислоту). Катоды — железные, покрытые никелем; аноды — никелевые, $i_k = 35 \div 100 \text{ А/м}^2$.

Можно применять и другие электролиты, например (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} — 5—10$, $\text{H}_3\text{BO}_3 — 20$.

Для увеличения электропроводности в раствор добавляют (г/л): $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} — 25$, $\text{NaCl} — 3$. Электролиз ведут при 45°С и $i_k = 200 \div 500 \text{ А/м}^2$. Анод — никелевый, катод — железный, покрытый никелем.

Аммиачный электролит (рН 11) содержит 40 г/л $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 250 мл концентрированного раствора аммиака (на литровый объем раствора). Катодная плотность тока $i_k = 150 \text{ А/м}^2$. Температура электролита 50°С .

Марганец



Электролитическое получение марганца имеет особенности: на аноде происходят окисление марганца(II) до MnO_2 . Поэтому анодное и катодное пространство разделяют диафрагмой, чтобы в анодном пространстве не было ионов Mn^{2+} . Для этого анод помещают в пористый керамический стакан (из неглазурованной глины). Электролит содержит (г/л): $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 100—150, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — 70—80. Иногда берут несколько большее количество $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Катоды, изготовленные из нержавеющей стали, для уменьшения сцепления с марганцем перед электролизом смачивают разбавленным раствором силиката натрия. Катодная плотность тока $i_k = 50 \div 55 \text{ А/м}^2$. Аноды изготавливают из листового свинца.

Температуру электролита поддерживают на уровне 25 — 37°С . При более высокой температуре марганец выделяется в виде дендритов.

Марганец является одним из активных элементов ($E^0 = -1,1 \text{ В}$), и поэтому выход по току в данном случае сильно зависит от рН раствора, который должен лежать в интервале 8,1—8,4. При повышении кислотности раствора выход по току снижается вследствие выделения водорода.

ГЛАВА 2

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ МЕТАЛЛОВ

2.1. Очистка металлов возгонкой

Многие металлы (хром, кадмий, цинк) испаряются задолго до температуры их плавления. Кривые зависимости давления паров металлов от температуры приведены на рис. 2.1.

Очистка металлов способом возгонки является трудоемкой операцией и не всегда дает нужный результат. Возгонку рекомендуется применять лишь тогда, когда другие способы очистки еще более трудоемки.

Процесс возгонки металла (при температуре его кипения или при

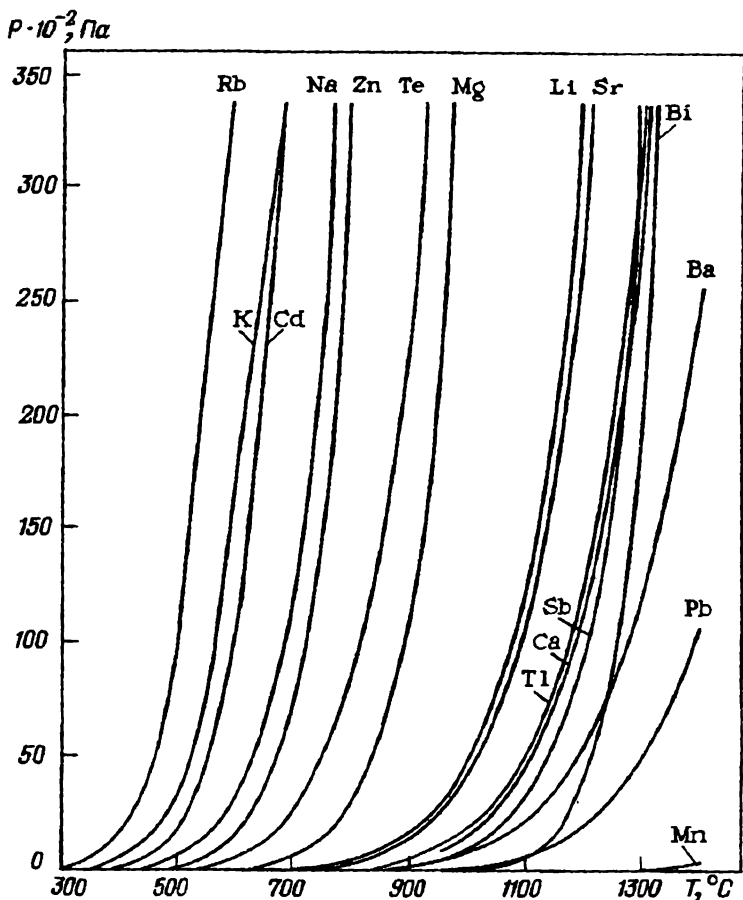


Рис. 2.1. Температурная зависимость давления паров металлов

более низкой температуре) практически ничем не отличается от обычной перегонки жидкости.

При возгонке следует учитывать следующие факторы:

разницу между давлениями паров металлов и примесей при одной и той же температуре;

физические и химические свойства примесей и их способность давать интерметаллические соединения или растворы с основным металлом;

состав газовой фазы;

свойства материала реактора;

температуру конденсации паров металла;

перепад температур в лабораторном приборе.

Все они оказывают существенное влияние на скорость возгонки и полноту отделения примесей.

Разница между давлениями паров металла и примесей. Отделение примесей от металла будет тем эффективнее, чем больше разница в давлениях паров металла и примесей. Чем меньше давление паров примесей по сравнению с давлением пара металла, тем в меньшем количестве эти примеси попадают в первые порции возгона. Однако по мере обогащения остающейся части металла труднолетучими примесями, которые тоже начинают переходить в пар, эффективность очистки снижается. Поэтому процесс возгонки, как правило, ведут не до конца, т. е. не до полного испарения металла. При этом значительная часть примесей остается растворенной в остатке металла. Если же примеси имеют большое давление пара, то они попадают главным образом в первые порции возгона. Такие примеси могут испаряться не только из расплавленного, но и из твердого металла.

Удаление примесей из твердых металлов происходит сначала только в поверхностном слое, примеси, находящиеся в более глубоких слоях, вследствие возникающей разности концентраций постепенно диффундируют в поверхностный очищенный слой и тоже переходят в газовую фазу. Скорость удаления примесей постепенно уменьшается, так как по мере их испарения уменьшается градиент концентраций в разных слоях. По этой причине, а также вследствие малых значений коэффициентов диффузии металлических примесей (равных примерно 10^{-5} — 10^{-10} см²/с) удаление их происходит эффективно только в поверхностных слоях. Водород, а в определенных случаях и азот диффундируют из металлов со сравнительно большой скоростью и могут быть удалены даже без расплавления металла, путем длительной выдержки при высоких температурах в вакууме.

Процесс удаления примесей с поверхности металлов путем испарения исследован пока в немногих работах. В частности, изучено испарение цинка из меди, испарение ртути и цинка из сплавов этих металлов со свинцом и алюминием и др.

Свойства примесей. Примеси могут находиться в металле в растворенном состоянии или в виде соединений с металлом. Твердый раствор образуется в тех случаях, когда основной металл и примесь различаются по диаметру атомов не более чем на 15%, а также когда они близки по химическим свойствам.

При возгонке таких растворов поведение примесей будет определяться в основном их концентрацией и давлением паров. Так, при нагревании сплава меди с цинком последний вследствие большого давления его пара начинает удаляться из поверхностных слоев меди уже задолго до ее плавления. То же самое можно сказать и о некоторых твердых растворах, относящихся к так называемым растворам типа внедрения, как, например, растворы водорода и азота в металлах (если

указанные неметаллы не образуют при этом с металлами достаточно прочных химических соединений). Однако большинство металлов, особенно тяжелых, имеют сравнительно небольшое давление пара даже при очень высоких температурах, поэтому очищать их возгонкой очень трудно. Исключением из этого правила является марганец (возгонкой можно очистить его от углерода, бора, а также от многих тяжелых металлов), поскольку он по сравнению с другими металлами обладает значительной упругостью пара (см. рис. 2.1).

Если примесь (металл или неметалл) дает химическое соединение с очищаемым металлом, то поведение примеси определяется в основном тремя факторами: давлением пара образующегося соединения, степенью его диссоциации на компоненты и давлением пара компонентов. Поведение примесей, дающих интерметаллические соединения, в большинстве случаев определяется разницей в давлениях паров примеси и возгоняемого металла, так как при высоких температурах такие соединения в большинстве случаев хорошо диссоциируют на компоненты. Чем больше степень диссоциации интерметаллического соединения, тем больше оно приближается по своему состоянию к идеальному раствору. Так, например, амальгамы щелочных металлов при нагревании сравнительно хорошо диссоциируют на составные части, однако разница между давлениями пара ртути и щелочных металлов сравнительно невелика. Поэтому при возгонке щелочных металлов (особенно калия) примешанная к ним ртуть в значительной степени переходит в паробразное состояние.

Если щелочные металлы содержат гидриды, то водород можно отделить почти нацело путем возгонки металла в вакууме. Объясняется это тем, что диссоциация гидридов при температуре возгонки значительна и один из компонентов (водород) непрерывно удаляется из газовой фазы. Если же возгонку вести в замкнутом пространстве в атмосфере индифферентного газа, то водород, содержащийся в исходном металле, в значительной мере перейдет в конденсат.

В том случае, если примесь металла или неметалла образует с возгоняемым металлом прочное соединение, диссоциирующее на компоненты только в самой незначительной степени, поведение примеси в основном определяется давлением пара ее соединения с возгоняемым металлом. Так, при нагревании латуни цинк из нее испаряется сравнительно легко; в то же время цинк или магний, находящийся в кремнии, прочно удерживается в нем даже при нагревании до температур, намного превышающих температуру кипения цинка или магния. Причину надо искать в том, что эти металлы образуют устойчивые силициды, которые даже при высоких температурах диссоциируют лишь в небольшой степени и имеют незначительное давление пара.

Если примесь, дающая малодиссоциирующее соединение, обладает значительным давлением пара, то она переходит в возгоняемый металл. Наиболее часто это наблюдается при возгонке металлов, содер-

жащих примеси серы, селена, а иногда и кислорода, так как многие сульфиды, некоторые селениды и оксиды обладают заметным давлением пара. Например, при возгонке сурьмы отделение ее от кислорода будет неполным, так как в этих условиях кислородные соединения сурьмы имеют значительное давление пара и диссоциируют на составные части в очень небольшой степени.

Состав газовой фазы. На полноту очистки металла возгонкой в значительной мере оказывает влияние состав газовой фазы. Следует иметь в виду, что вещества газовой фазы (N_2 , O_2 , CO_2 и др.) обычно в той или иной мере взаимодействуют с возгоняемым металлом и примесями. Даже в тех случаях, когда возгоняют металл в вакууме, в газовой фазе всегда имеется некоторое количество посторонних газов, в большинстве случаев активно взаимодействующих с возгоняемым металлом или примесями. Если давление диссоциации получаемых соединений при температуре возгонки или конденсации больше давления соответствующего газа в реакторе, то этот газ практически не оказывает никакого влияния на процесс (например, при перегонке ртути в присутствии следов кислорода). Однако такие случаи очень редки.

Наиболее важна в практическом отношении возгонка металлов в присутствии кислорода, азота, водорода, благородных газов, хлоридов.

В присутствии кислорода на поверхности возгоняемого металла образуется его оксид в виде пленки, через которую при возгонке должны диффундировать металл и примеси, находящиеся в нем. В определенных случаях эта пленка по отношению к некоторым примесям действует как запорный слой, не пропускающий эти примеси в газовую фазу. Так, если скорость испарения металла невелика и оксидная пленка не имеет разрывов или металл по поверхности специально засыпан слоем его оксида, то металлические примеси, восстанавливающие этот оксид, обычно задерживаются в слое оксида. Например, цинк, взятый в виде пыли или расплавленным, помещенный в тигель и засыпанный оксидом цинка, легко отделить возгонкой от многих примешанных к нему металлов (от следов магния, марганца или алюминия, которые восстанавливают оксид цинка). Отделить же цинк от кадмия и ртути таким путем нельзя, потому что эти металлы не взаимодействуют с оксидом цинка.

Удерживание паров металлов оксидной пленкой уменьшается с увеличением энергии Гиббса образования оксидов пленки. Например, при возгонке магния ($800-900^\circ C$) все примеси свободно проходят через оксидную пленку, так как они не восстанавливают магний из его оксида. В то же время при высокотемпературной возгонке многие металлы уже восстанавливают магний и, следовательно, задерживаются слоем его оксида. Поэтому магний можно очистить пропусканием его паров через оксид магния(II) при $2000^\circ C$ и выше.

Многие газы, например водород, азот, оксиды углерода (CO и

CO₂), при высоких температурах вступают в реакции с очень многими металлами, что нужно учитывать при выборе газа для заполнения реактора. По отношению ко многим металлам CO₂, например, является сильным окислителем. При этом в некоторых случаях, помимо окисления, происходит насыщение металла углеродом. В то же время, если CO₂ совсем не взаимодействует или взаимодействует в малой степени с возгоняемым металлом, применение его для наполнения реактора весьма желательно, так как диоксид углерода может окислять примеси активных металлов, например при возгонке цинка и кадмия в атмосфере CO₂. [В первый момент происходит в небольшой степени окисление этих металлов; в дальнейшем образовавшаяся газовая смесь (CO, CO₂) уже не действует на цинк и кадмий, но примеси (магний и кальций, а также многие другие металлы) в момент испарения превращаются в оксиды.]

Азот и водород не мешают получению чистого металла, если возгоняемые металлы не образуют нитриды и гидриды.

В некоторых случаях возгонку можно проводить в атмосфере летучих хлоридов или других веществ в газообразном состоянии, подбирая их таким образом, чтобы эти газы взаимодействовали с примесями, но не вступали в реакцию с возгоняемым металлом. Например, возгонку кадмия можно вести в кварцевом приборе в атмосфере хлорида кремния(IV), поскольку тетрахлорид кремния взаимодействует с цинком. Кадмий при этом получается более чистым, чем при возгонке в вакууме. Конечно, металл может быть загрязнен SiO₂ и некоторыми другими хлоридами, образующимися из примесей, но последующей переплавкой можно очистить кадмий от этих примесей. Цинк, магний и многие примеси вступают в реакцию с хлоридом кремния(IV), образуя не возгоняющийся при этих условиях кремний и соответствующие хлориды.

При возгонке металлов и неметаллов в присутствии газов необходимо учитывать возможность возникновения так называемых транспортных реакций, которые рассмотрены в следующем разделе.

Материал реактора. Возгоняемое вещество может взаимодействовать с материалом, из которого сделан реактор, или с примесями к этому материалу. Реактор обычно изготавливают из сплавленных или спеченных оксидов (SiO₂, Al₂O₃), из тугоплавкого стекла, фарфора, из металла или графита. Условия реакции между оксидами и металлами рассмотрены выше.

Температура конденсации паров металла. Агрегатное состояние конденсата, а в некоторых случаях и его чистота определяются температурой конденсации паров металла. При быстром охлаждении паров до низких температур образуется конденсат в пылевидной форме, и примеси, имеющие высокое давление пара (по сравнению с возгоняемым металлом), отделяются от него плохо. Крупнокристаллический конденсат образуется при температурах, близких к температуре плавления металла, если конденсация происходит с умеренной скоростью.

Перепад температур в приборе. На чистоту конденсата влияет также перепад температур от реактора к конденсатору. Наиболее чистый металл получается в тех случаях, когда температура изменяется от реактора к конденсатору плавно, так как при этом увеличивается вероятность осаждения примесей не на конденсаторе, а в других местах прибора.

Литий

Литий в отличие от других щелочных металлов имеет сравнительно большое давление пара (см. рис. 2.1), возгоняется с трудом и только при высоких температурах.

Возгонку лития можно проводить в аппаратуре из никеля или стали. Конструкция применяемых приборов определяется количеством возгоняемого лития и требующейся степенью его чистоты.

Небольшие количества лития (3—4 г) можно возгонять в том же приборе, которым пользуются для получения щелочноземельных металлов (см. рис. 1.4). Литий в лодочке из мягкого железа помещают в трубку, откуда вытесняют воздух сухим водородом, и, создав в приборе вакуум, нагревают трубку до 1000—1100° С. Пары лития отгоняются в менее нагретую часть трубки и конденсируются там в виде жидкости. Чтобы расплавленный литий не попал обратно в раскаленную часть трубки, ее следует укрепить наклонно, тогда литий стечет в самый конец железной трубки и там затвердеет. Конец трубки должен выступать из печи не менее чем на 35 см, температура его должна быть ниже температуры плавления лития, в противном случае расплавленный литий может не затвердеть и стечь частично в кварцевую трубку. Со стенок трубки застывший литий снимают с помощью стержня из отпущенной стали. Конец стержня затачивают под углом так, чтобы срез был эллиптическим. Хранить литий следует под парафином.

После того как основная часть лития удалена из трубки механически, остатки удаляют спиртом, с которым литий реагирует более спокойно, чем с водой. Затем трубку промывают водой, спиртом и эфиром, сушат и закрывают пробками.

Некоторые примеси, содержащиеся в литии, можно отогнать в условиях, когда сам литий не возгоняется. Эту операцию проводят в стальной трубке, поместив в нее литий в лодочке, изготовленной из стали. Вытеснив воздух водородом, трубку нагревают до 350—400° С и выдерживают литий при этой температуре несколько часов. Натрий и калий при этом возгоняются в виде гидридов. Для удаления возможной примеси азота полезно прокалить литий в слабом токе водорода, вытесняя им образующиеся при этом азот и аммиак. Литий при такой обработке водородом также превращается в гидрид. Для отделения водорода гидрид лития в том же приборе выдерживают 2—3 ч в вакууме сначала при 250—300° С, а затем 30—40 мин при 600—650° С. Из лодочки литий извлекают механически или же выплавляют его под слоем парафина.

В зависимости от температуры в конденсаторе и давления остаточного газа в реакторе магний может получаться или в жидком, или в твердом состоянии. Давление пара магния при температуре его плавления (650°C) равно примерно $3,3 \cdot 10^{-3}$ Па. Следовательно, чтобы скорость испарения магния была значительной, в реакторе нужно создать давление, меньшее указанного давления пара, а конденсатор охладить несколько ниже температуры плавления магния.

Существуют различные конструкции приборов, разработанные главным образом для осуществления процесса возгонки в производственных условиях, при которых возгонка магния обычно сочетается с его получением. Такие приборы, с теми или иными упрощениями, вполне пригодны и для возгонки магния в лаборатории.

Схема одного из приборов показана на рис. 2.2. Реактор (стальной цилиндр) 1 выполняющий из жароупорной стали, так как процесс проводится при $750\text{--}800^{\circ}\text{C}$ и обычная сталь при этом быстро корродирует. Стенки реактора должны быть толщиной не менее 1—1,5 см, поскольку при глубоком вакууме раскаленные стенки прибора постепенно сдвигаются. Конденсатор 3, сделанный из стальной трубки, вставляют в реактор сверху и привинчивают болтами 6. Стальную трубку 5, сваренную в крышку, подключают во время работы к вакууму. Чтобы обеспечить герметичность прибора, между реактором и крышкой помещают кольцевую прокладку 7 из тефлона. Верхнюю часть прибора около тефлоновой прокладки охлаждают водой, налитой в чашку 8. Для возгонки помещают около 10 г магния в тигель 4 (магнезиальный) и, создав в приборе вакуум около 15 Па, нагревают прибор в электропечи 2 (до 800°C). Одновременно с этим в конденсатор 3 через фарфоровую трубку впускают для охлаждения струю воздуха. Через 2—3 ч возгонку заканчивают и прибор под

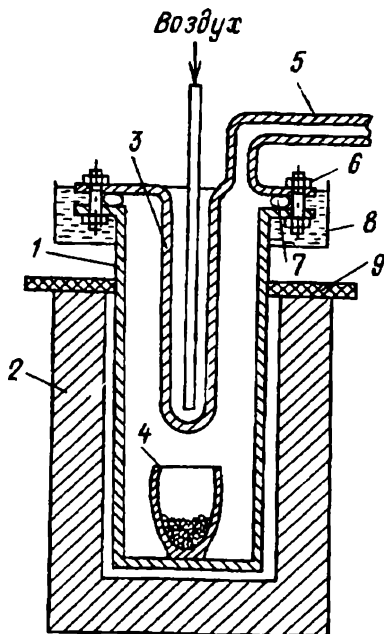


Рис. 2.2. Прибор для возгонки магния:

1 — стальной цилиндр; 2 — электропечь; 3 — конденсатор; 4 — тигель с магнием; 5 — трубка, соединяющая прибор с вакуумом; 6 — болты; 7 — кольцевая прокладка; 8 — водяное охлаждение; 9 — тепловая изоляция

вакуумом охлаждают. Магний снимают с конденсатора механически.

Вновь изготовленный прибор надо предварительно опробовать и установить оптимальный режим его работы. В частности, следует точно определить скорость пропускания воздуха в конденсаторе, при чрезмерном охлаждении которого образуется рыхлый осадок магния, обладающего пирофорными свойствами. Если на конденсаторе оказывается некоторое количество оплавленного магния, скорость спуска воздуха в конденсатор нужно увеличить.

Описанный прибор можно применять и для возгонки других металлов.

Кальций, стронций, барий

Возгонку кальция, стронция и бария можно проводить в приборе, изображенном на рис. 2.2. Металл помещают в прибор в железном тигле и нагревают в течение 2—3 ч при температуре 850—900° С и давлении 13—15 Па. Конденсатор охлаждают слабой струей воздуха с таким расчетом, чтобы температура в конденсаторе была ниже температуры плавления возгоняемых металлов, т. е. 700—720° С.

Наиболее легко возгоняется стронций, давление паров которого при его температуре плавления (800° С) равно примерно 25 Па. Барий возгоняется несколько медленнее; давление его пара при $T_{пл} = 850^\circ \text{С}$ равно 130—150 Па. Наиболее трудно возгоняется кальций, поэтому при его возгонке следует по возможности увеличить вакуум и возгонку вести дольше — не менее 4—5 ч. По окончании процесса прибор охлаждают (в вакууме), затем впускают воздух, вынимают конденсатор и металл срезают с него скальпелем.

Возгонку этих металлов можно вести и в других приборах, например в приборе, применяемом для получения бария (см. рис. 1.4). Металл помещают в прибор в стальной лодочке и, создав вакуум, возгоняют.

При возгонке сильно загрязненных металлов, а также при чрезмерном охлаждении трубки конденсат получается в виде рыхлых отложений, которые на воздухе легко воспламеняются с выделением больших количеств теплоты. Это обстоятельство нужно учитывать при работе. Для вновь собранного прибора необходимо установить оптимальный режим проведения в нем возгонки.

Полученные металлы хранят в стеклянной банке с хорошо пришлифованной пробкой, лучше всего под слоем петролейного эфира.

Цинк

Для возгонки цинка можно воспользоваться ампулой из тугоплавкого стекла, имеющей два колена.

Цинк (в виде гранул или палочки) помещают в первое колено ампулы, имеющей большой диаметр. Этот конец ампулы нагревают до

640—650° С в течение 1,5—2 ч. В более холодном, узком конце ампулы конденсируются легковозгоняющиеся примеси, например кадмий, который часто присутствует в небольших количествах в цинке. Процесс заканчивают, когда будет перегнана большая часть цинка. В оставшемся цинке будут сконцентрированы менее летучие примеси. Об эффективности очистки можно судить по результатам спектрального анализа исходного и возгонанного цинка. Двукратная возгонка позволяет получить спектрально чистый металл.

2.2. ОЧИСТКА МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ

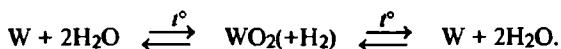
2.2.1. Основные закономерности транспортных реакций

Транспортными реакциями называются гетерогенные обратимые реакции, в результате которых за счет образования и разложения промежуточных соединений (транспортных реакций) происходит перенос исходного твердого или жидкого вещества из одной температурной зоны в другую. Эти реакции используют в препаративных методах.

Протекание транспортных реакций можно наблюдать в быту. Например, эти реакции в той или иной степени ответственны за перегорание электрических лампочек накаливания. У долго работавших или уже перегоревших лампочек на внутренней стороне стекла можно заметить серый налет металлического вольфрама.

Объясняется это тем, что следы паров воды, оставшиеся внутри лампы после герметизации или выделившиеся из стекла, диссоциируют.

Кислород взаимодействует с W и образует относительно летучие оксиды вольфрама. Они испаряются, диффундируют и оседают на более холодных участках — внутренней поверхности стекла. В результате транспорта происходит истончение вольфрамовой нити, а оксид на стенках восстанавливается водородом, также образующимся при диссоциации воды, опять до металлического вольфрама, т. е. идет транспортная реакция

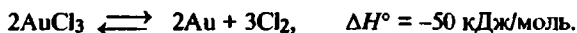
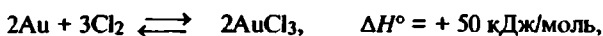


Добавление небольших количеств иода или брома предупреждает транспорт вольфрама на стенки колбы. Вольфрам образует иодиды, которые разлагаются на более горячих участках нити накаливания. Такими будут самые тонкие участки из-за большого сопротивления. При этом происходит выравнивание толщины нити по диаметру. Добавление следов галогенов удлиняет срок службы лампы накаливания и, кроме того, позволяет повысить температуру нити до 2800° С, что увеличивает светоотдачу.

Движущая сила процесса — разность парциальных давлений газообразного продукта в разных частях замкнутой системы.

При проведении транспортных реакций были установлены следующие закономерности. Направление переноса вещества из горячей зоны в холодную или, наоборот, из холодной в горячую можно определить по принципу Ле Шателье на основании знака энтальпии. При экзотермических реакциях транспорт вещества идет в направлении $T_1 \rightarrow T_2$ ($T_2 > T_1$), т. е. в зону с более высокой температурой. Если реакция разложения эндотермическая, то транспорт вещества проходит в направлении $T_2 \rightarrow T_1$, т. е. в более холодную зону. Если же $\Delta H = 0$, то транспорт газообразного вещества вообще не происходит. Например, доказано опытным путем, что золото в атмосфере хлора переносится в более горячую зону, имеющую температуру 450°C . «Холодная» зона имеет температуру 320°C . Если же золото нагреть в атмосфере хлора до 800°C , то оно переносится в более холодную зону, которая имеет температуру 500°C .

Такое поведение металла объясняется наличием двух реакций (экзо- и эндотермической):



Если золото распылить в ампуле в атмосфере хлора и один ее конец нагреть до 320°C , а другой — до 800°C , то металл в виде мелких кристалликов соберется в середине ампулы.

Таким образом, в ходе транспортных реакций осуществляется перенос вещества из одной зоны реактора в другую. Исходя из этого, в 1925 г. Ван-Аркель и де Бур предложили использовать транспортные реакции для очистки металлов. Дело в том, что при проведении таких реакций большая часть примесей не попадает в очищаемый металл, особенно карбиды, нитриды, оксиды. Хорошие результаты дает иодидный способ — разложение иодидов на тончайшей раскаленной вольфрамовой проволоке. Схема применяемой установки и описание ее работы будут приведены ниже.

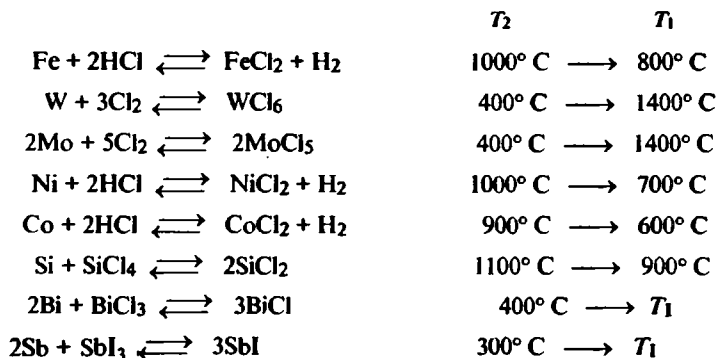
Такие металлы, как титан, цирконий после очистки приобретают пластичность и могут подвергаться механической обработке. До этого их считали хрупкими металлами, из которых нельзя изготавливать какие-либо изделия. Оказалось, что их хрупкость объясняется наличием небольших примесей кислорода, азота, углерода, водорода. Удаление этих примесей и привело к резкому изменению физических свойств этих металлов. В настоящее время весь выпускаемый цирконий, который потребляется атомной промышленностью, подвергается очистке с помощью транспортных реакций.

Как следует из сказанного, транспортные реакции идут за счет

диффузии образовавшегося газообразного вещества в зону разложения и диффузии газообразного продукта разложения в зону, где находится очищаемое вещество. Поэтому в большинстве случаев скорость очистки данным способом лимитируется скоростью диффузии в газовой фазе: навстречу друг другу движутся транспортируемое вещество и газообразные продукты разложения.

Для транспорта металлов и некоторых неметаллов используют галогены, галогеноводороды, пары воды, кислород, парообразную серу и др.

Приведем некоторые примеры изученных реакций:



При очистке веществ с помощью транспортных реакций важны поведение примесей и вероятность их переноса в очищаемое вещество. При прогнозировании результатов очистки нужно учитывать химические и физические свойства исходных веществ, конечных продуктов и газа-переносчика. Рассмотрим эти аспекты на конкретных примерах.

Цирконий и гафний имеют очень близкие химические свойства. К тому же радиус атома гафния ненамного превышает радиус циркония (лантаноидное сжатие). Поэтому цирконий и гафний с почти одинаковой скоростью вступают в реакции с иодом и их иодиды имеют близкие температуры плавления и кипения; температуры разложения иодидов также близки. Поэтому данные металлы иодидным способом не разделяются. Однако если надо очистить цирконий и/или гафний от кислорода, азота, углерода, то это легко сделать с помощью иода, так как он не взаимодействует с оксидами, нитридами и карбидами циркония, т. е. они не будут переходить в газовую фазу.

Примеси в исходном веществе не должны вступать в реакцию с газообразными реагентами, а также испаряться. В то же время примеси, перешедшие в газовую фазу, не должны разлагаться в зоне очистки.

2.2.2. Общая методика

Существует несколько способов проведения транспортных реакций. Простейшим из них является ампульный.

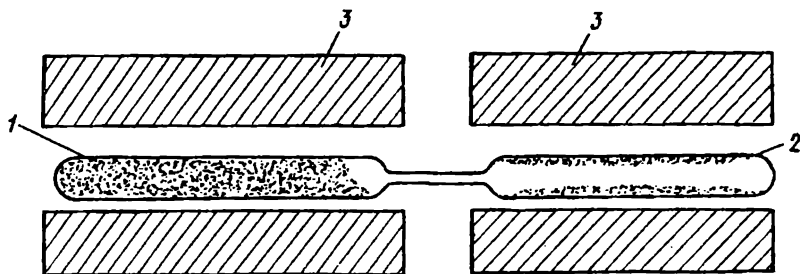


Рис. 2.3. Ампульный метод с контролируемым перепадом температур: 1 — конец ампулы с очищаемым веществом; 2 — конец с очищенным веществом; 3 — электропечи с разными температурами

В конец кварцевой пробирки помещают 0,5—1 г очищаемого вещества, затем туда вводят 15—20 мл соответствующего галогенида. Пробирку запаивают, предварительно создав в ней вакуум или заполнив аргоном. Низкотемпературные реакции (до 600—650° С) можно проводить в ампулах из тугоплавкого стекла.

Ампулу помещают в электропечь, оставив один конец ее снаружи. Если разложение образовавшегося газообразного вещества идет с поглощением тепла (наиболее вероятный вариант), зона отложения чистого вещества будет в электропечи.

Более эффективно, но медленнее идет транспортировка вещества при использовании ампулы с перетяжкой (рис. 2.3). Естественно, что при наличии контролируемого перепада очистка улучшается. Ампулы из кварца можно использовать только в том случае, если есть полная уверенность в инертности кварца к исходным и газообразным веществам. Активные к кислороду металлы, например алюминий, взаимодействуют с кварцем. В таких случаях вещество помещают в патрон или в лодочку из спеченного оксида алюминия. Если ампулу расположить под небольшим наклоном, то процесс очистки ускоряется вследствие конвекции.

Как правило, ампульный способ очистки очень продолжителен. Например, время получения нескольких миллиграммов вещества в ампуле длиной 15—20 и диаметром 1—1,5 см равно 1—1,5 ч, а иногда и больше. Изменение размеров ампул влияет на скорость процесса: увеличение длины ампул замедляет, а увеличение диаметра — ускоряет транспорт вещества. Однако при увеличении диаметра ампул ухудшается степень очистки, а это иногда препятствует созданию необходимого перепада температур.

Надо обратить внимание на посторонние примеси, которые могут загрязнять очищаемое вещество. Газы-переносчики должны быть наивысшей чистоты; кварц, лодочки необходимо прокалить перед работой; следует избегать попадания в ампулу пылинок.

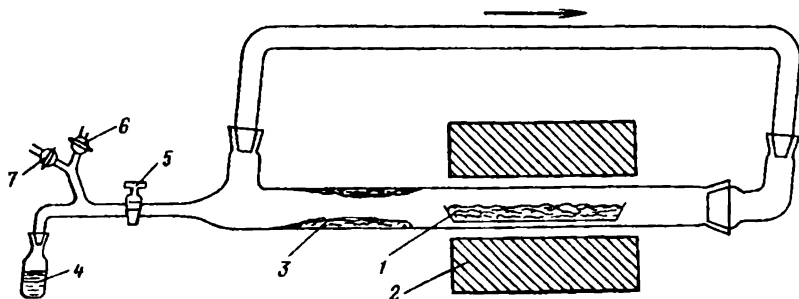


Рис. 2.4. Установка для проведения транспортных реакций с конвекцией газов: 1 — лодочка с очищаемым веществом; 2 — электропечь; 3 — очищенное вещество; 4 — транспортное вещество; 5, 6, 7 — краны

Описаны установки, в которых процесс ускоряется за счет конвекции (рис. 2.4). Вся установка многократного использования собирается на шлифах и делается из кварца.

Если транспорт осуществляется при 600°C и ниже, то установку можно изготовить из тугоплавкого стекла. После помещения лодочки 1 с очищаемым веществом при открытых кранах 5 и 7 проводят вакуумирование установки. При этом возможно некоторое испарение вещества в емкости 4, используемого для транспорта. После вакуумирования через кран 6 в систему впускают соответствующий индифферентный газ (азот, аргон, гелий, водород) или оставляют вакуум. Затем включают электропечь 2 и при закрытых кранах нагревают емкость 4 с веществом для транспорта. Если в системе имеется благородный газ, то по мере нагревания в установке создается повышенное давление. Чтобы избежать этого, во время нагревания следует на секунду 2—3 раза открыть кран. За процессом транспорта и количеством перенесенного вещества в описанной установке следят визуально.

При осуществлении газопоточного способа газ-носитель непрерывно поступает в реактор, взаимодействует с очищаемым веществом, и летучий продукт реакции разлагается в более холодном или более горячем конце реактора (рис. 2.5). Перепад температур создается двумя электропечами. Газом для транспорта являются галогены, галогеноводороды, парь воды, кислород, сероводород, монооксид углерода. Этот способ кинетически более эффективен по сравнению с ампульным, но газ-носитель выводится из зоны реакции. В этих случаях, если возникает необходимость, например при использовании CO , газ-носитель можно снова использовать, т. е. применить циркуляционный способ.

Скорость прохождения газа зависит не только от размеров прибора, но и от степени измельчения исходного вещества, т. е. от поверхности соприкосновения газа с веществом. Но слишком большое измельчение создает известное сопротивление прохождению газа, и крупинки

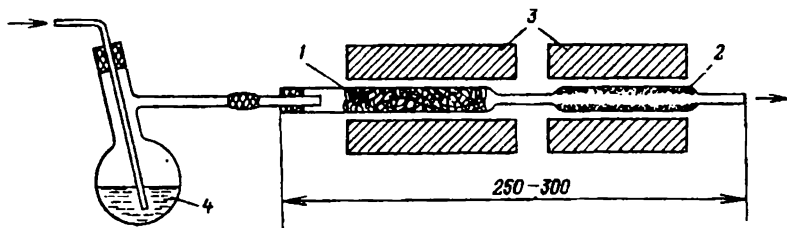


Рис. 2.5. Установка для очистки веществ газопоточным методом:

1 — очищаемое вещество; 2 — очищенное вещество; 3 — электронагреватели; 4 — транспортные вещества (SiCl_4 , SbCl_5 , VCl_4 , Br_2 , TiCl_4)

вещества могут увлекаться в отделение, где происходит отложение чистого вещества. В тех случаях, когда для транспорта применяют жидкие вещества (хлориды, бром и др.), используют установку, приведенную на рис. 2.5. Если же для образования транспортирующего вещества применяют твердые реагенты (например, иод, иодиды), то к реактору следует присоединить вращающуюся на шлифе насадку: при ее повороте реагент может небольшими порциями высыпаться в реакционную трубку и там испаряться (рис. 2.6).

Скорость взаимодействия газа с очищаемым веществом во времени замедляется вследствие загрязнения его поверхности примесями. Например, при очистке металлов с галогенидами на очищаемом веществе может постепенно возникнуть тонкий слой оксидов, карбидов, если в исходном металле содержались кислород и углерод. Скорость прохождения газа в лабораторных установках составляет 2—10 л/ч. При большой скорости прохождения газа возможен его проскок к очищаемому веществу.

Хорошие результаты дает иодидный способ, особенно при использовании одноразовых установок (рис. 2.7). Сосуд 1 делается из кварца. В него введены вольфрамовые электроды 2, соединенные с вольфрамовой нитью 3 толщиной 0,1—0,2 мм. В отросток 5 вносят соответствующий галогенид (при очистке циркония — ZrI_4). После создания вакуума прибор запаивают в месте б. Если в качестве переносчика используется иод, необходимо следить, чтобы он не испарился полностью, а в отростке осталось небольшое его количество (15—25 мг). После этого включают электрический ток и нагревают вольфрамовую нить до

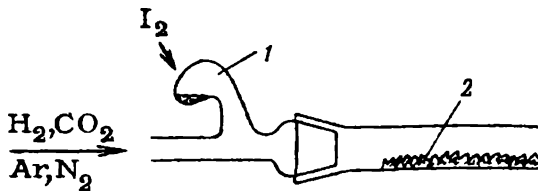


Рис. 2.6. Насадка для введения твердых веществ в реакционную зону:

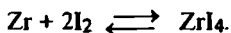
1 — емкость с твердым веществом; 2 — реакционная зона

Рис. 2.7. Одноразовая установка для очистки металлов иодидным методом:

1 — кварцевый сосуд; 2 — вольфрамовые электроды; 3 — вольфрамовая нить; 4 — очищаемый металл (цирконий); 5 — кристаллы чистого металла; 6 — иод или иодид; 7 — место заправки

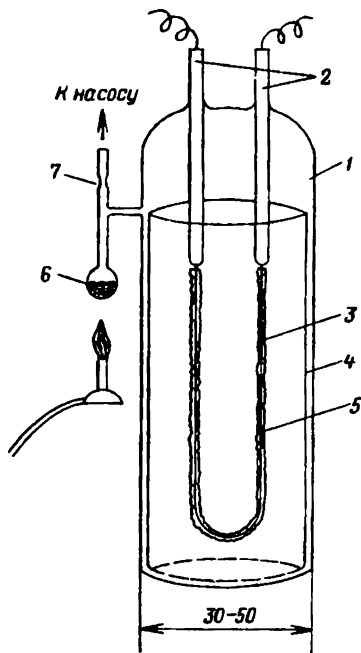
необходимой температуры, которую определяют оптическим пирометром.

От теплоты раскаленной вольфрамовой нити очищаемый металл 4 образует соответствующий иодид, например



Он испаряется, а часть его, находящаяся в контакте с вольфрамовой нитью, разлагается. Цирконий осаждается в виде кристаллов на нити. Вновь образовавшийся иод диффундирует к очищаемому металлу, снова образует соответствующий иодид, и т. д. Процесс образования и разложения иодида идет непрерывно. После окончания работы установку разрезают. Сборка прибора, связанная с пайкой кварца, и одноразовое использование создают известные неудобства. Их можно избежать при использовании многоразовой установки (рис. 2.8). Электроды впиваются в съемную крышку на шлифе. Шлиф должен быть достаточной длины, хорошо держать вакуум и находиться на значительном расстоянии от раскаленной вольфрамовой нити 2. Предупреждает нагревание шлифа наличие экрана, изолирующего от электродов. Изоляцию изготовляют из оксида алюминия, замещенного на жидком стекле. Экран высушивают и прокалывают при 550—600° С, постепенно повышая температуру. Прибор изготовляют из кварца, в крайнем случае — из тугоплавкого стекла. Установка удобна для работы с хлором, бромом и другими галогенами, а также галогеноводородами. После сборки ее продувают соответствующим газом и закрывают краны. После включения электрического тока в установке вследствие теплового расширения газа создается повышенное давление. Поэтому, включив электрический ток, необходимо тут же открыть один из кранов, а через 1—2 с закрыть его.

Необходимую температуру очищаемого металла поддерживают за счет теплоты, исходящей от раскаленной нити. Очищаемый металл следует брать в виде тонких листов, проволоки или фольги, чтобы



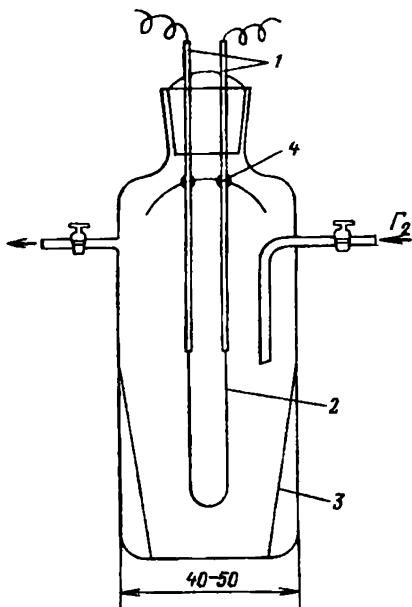


Рис. 2.8. Установка многоразового использования для очистки металлов в атмосфере галогеноводородов и галогенов:

1 — вольфрамовые или платиновые электроды; 2 — вольфрамовая нить; 3 — пластинки очищаемого металла; 4 — экран

обеспечить его нагрев до нужной температуры. Его расположение зависит от положения нити: металл можно расположить вертикально или горизонтально (см. рис. 2.7 и 2.8).

Во время работы нужно следить за температурой вольфрамовой нити, время от времени измеряя ее оптическим пирометром. Вначале для нагрева нити потребляется ток силой в доли ампера. Затем, по мере осаждения на нить

очищаемого металла, силу тока необходимо увеличивать. Для этой цели пригодны трансформаторы с регулируемым напряжением.

В лабораторных установках для осаждения применяют вольфрамовые нити диаметром 0,1—0,2 мм. Нарастивание металла происходит по всей длине нити за исключением мест контакта с вольфрамовыми электродами, поскольку в этих местах вследствие теплопередачи более низкая температура. При нарастивании значительного слоя металла вольфрамовая нить может оторваться от электродов. В промышленных условиях места контакта вольфрамовых нитей с вольфрамовыми стержнями утолщают. В лабораторных условиях этого можно не делать, поскольку обычно нарастивают небольшую массу металла.

В этой же установке можно проводить реакции и с переносом иодидов. Для этого в реактор помещают кристаллик иода и присоединяют установку к вакууму. Как только иод испарится, емкость с парами иода отсоединяют, закрыв кран. Затем включают электрический ток для нагревания нити. Подобным же образом поступают при заполнении прибора бромом.

В промышленности часто вместо вольфрамовой нити применяют ленты из вольфрама, тантала или молибдена.

Ниже приведены примеры очистки веществ описанным способом. Нужно отметить, что указываемые температуры следует рассматривать как ориентировочные и отклонения в ± 30 — 50°C в большинстве случаев не имеют значения. Обычно процесс очистки осуществляется в

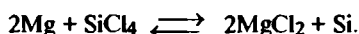
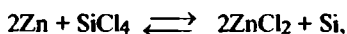
течение нескольких часов. Способ применим для очистки не только циркония, но также титана, бора и других тугоплавких веществ. Очищаемое вещество можно использовать и в виде порошка, насыпав его на дно сосуда.

2.3. ДИФFUЗИОННО-ТРАНСПОРТНЫЙ МЕТОД ОЧИСТКИ

2.3.1. Общая методика

Своеобразным является способ очистки, который можно назвать диффузионно-транспортным. Способ заключается в диффузии примесей в поверхностные слои очищаемого вещества и удалении их в виде летучих соединений. С целью очистки вещество помещают в емкость и нагревают в атмосфере летучего галогенида, который не вступает в реакцию с очищаемым веществом, но может вступать в реакцию с примесями, имеющимися в веществе. Способ применялся при очистке кремния, который прокаливали в атмосфере хлорида бора. Были установлены следующие качественные закономерности.

Очистка осуществляется за счет химического взаимодействия галогенида с примесями. Например, магний и цинк можно удалить из кремния по следующим реакциям:



Примеси металла или неметалла в основном веществе, в данном случае в кремнии, вступают в обменную реакцию и удаляются в виде летучего хлорида — оседают на холодных стенках реактора, а кремний из галогенида поступает в очищаемое вещество. Таким образом, вещество подвергается очистке только с поверхности. Примеси, находящиеся в более глубоких слоях вещества, удаляются только после того, как они продиффундируют на поверхность. Лимитирующей стадией в этом способе очистки является диффузия примесей. Скорость диффузии, как правило, повышается с ростом температуры. Поэтому нужно поддерживать по возможности высокую температуру. Однако с ростом температуры увеличивается вероятность образования летучих субгалогенидов, например SiCl_2 , GeCl_2 , AlCl и др., что ведет к потере основного вещества.

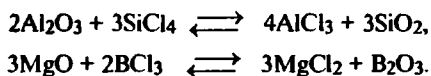
Диффузия примесей в поверхностные слои будет происходить тем быстрее, чем мельче крупинки очищаемого вещества и чем больше его поверхность. Поэтому исходное вещество следует перед очисткой измельчать, чтобы размеры крупинок были не более 0,1—0,2 мм.

Вероятность удаления примесей в первом приближении определяется разницей в значениях энергии Гиббса образования галогенидов основного и примесного вещества. Ориентировочное суждение о воз-

возможности удаления конкретных примесей можно высказать также и на основании теплот образования хлоридов: удаляются в первую очередь примеси металлов и неметаллов, которые имеют большие теплоты образования (см. табл. 1.2). Плохо этим способом удаляются металлы, хлориды которых образуются с небольшим выделением теплоты. Это сурьма, медь, висмут, серебро, железо, кобальт, никель, свинец.

Естественно, что по мере удаления примесей и уменьшения их концентрации в основном веществе скорость реакции замедляется, так как уменьшается градиент концентраций примесей в поверхностных и более глубоких слоях вещества.

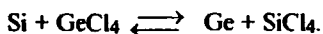
Способ позволяет удалять также вкрапление оксидов металлов, в частности алюминия и магния, которые могут загрязнять полученные алюмо- или магнийтермией бор и кремний. При этом протекают реакции



Образующиеся хлориды алюминия, магния и др. испаряются и конденсируются на более холодных стенках реактора. Оксид кремния(IV) можно легко удалить плавиковой кислотой, а B_2O_3 — отмыть водой.

Большое значение имеет выбор материала реактора. Очень важно, чтобы вещества, из материала которых он сделан, не взаимодействовали с летучими веществами, взятыми для очистки. Для очистки кремния следует применять кварц, а для очистки бора — лодочки и трубки из чистого графита.

Интересно отметить, что при прокаливании пластинок германия в атмосфере хлорида кремния(IV) поверхность германия очищается от примесей и насыщается кремнием; при прокаливании кремния в атмосфере хлорида германия(IV) кремний насыщается германием по реакции



Увеличив концентрацию одного из хлоридов, можно сместить равновесие в ту или другую сторону. Аналогичное равновесие возникает при прокаливании бора в парах хлорида кремния(IV).

При проведении очистки по указанным уравнениям реакций лодочку с измельченным веществом помещают в кварцевую трубку (рис. 2.9). Внутри одного из концов трубки ставят открытую ампулу с легкоиспаряющимся галогенидом или бромом. Эту часть трубки при закрытом кране 5 нагревают так, чтобы из газоотводной трубки при открытом кране 6 появились пары вещества. После этого кран 6 перекрывают и трубку нагревают до необходимой температуры. Вместо ампулы реактор можно заполнить хлором или бромом. При нагревании не следует

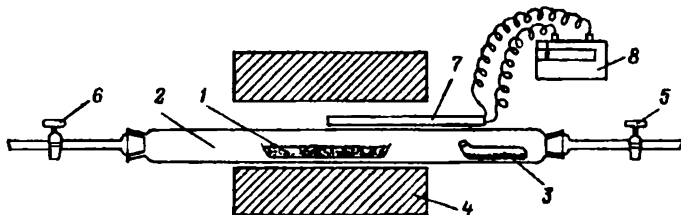


Рис. 2.9. Прибор для очистки веществ диффузионно-транспортным методом: 1 — лодочка с очищаемым веществом; 2 — трубка; 3 — ампула с летучим галогенидом; 4 — электрическая печь; 5, 6 — краны; 7 — термопара; 8 — пирометрический гальванометр

опасаться возникновения в нем повышенного давления, так как галогены довольно быстро, особенно даже при небольшом нагревании, дают соответствующие галогениды кремния, бора и т. д. Этот видоизмененный способ можно применять, когда содержание примесей невелико и когда для очистки берется небольшое количество вещества.

Для того чтобы предупредить возможное образование оксидов, воздух из трубки предварительно удаляют аргоном или гелием. Следует отметить, что способ еще недостаточно разработан.

Очистка с помощью транспортных реакций в том или ином варианте применима и для очистки оксидов, оксигалогенидов, сульфидов, селенидов, теллуридов. В соответствующих разделах приводятся отдельные примеры очистки указанных веществ.

2.3.2. Очистка индивидуальных веществ

Бор

Очистку бора диффузионно-транспортным методом проводят прокачиванием бора в парах бромида бора. Применять для этой цели хлорид бора неудобно по техническим причинам — он закипает при $12,5^{\circ}\text{C}$. Бромид VBBr_3 закипает при $89,8^{\circ}\text{C}$, но уже при нормальных условиях концентрация его паров достаточна для работы. Материалом реактора служит графит, так как бромид при высоких температурах вступает в реакцию с кварцем. Бор помещают в графитовую лодочку в графитовую трубку, рядом кладут вскрытую ампулу с бромидом бора. Далее поступают так, как выше было описано при диффузионно-транспортном способе (см. рис. 2.9). Очистку проводят при $1000\text{—}1100^{\circ}\text{C}$ в течение 2—3 ч.

Можно очищать бор и в парах его хлорида, не вводя это легкоиспаряющееся вещество в реактор, а получая его в процессе очистки. Для этого реактор с лодочкой с очищаемым бором заполняют хлором и нагревают до $1000\text{—}1100^{\circ}\text{C}$. Уже при небольшом нагревании хлор и

бор вступают в реакцию, образуя хлорид бора, необходимый для очистки. Далее поступают так, как описано в общей методике.

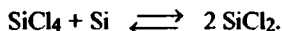
Хорошо очищается этим способом аллотермический бор от алюминия, примесь которого значительна; при этом в той или иной степени удаляются металлы, которые имеют большое сродство к хлору.

За результатом очистки можно проследить спектральным методом.

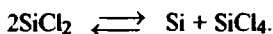
Кремний

Очистку кремния диффузионно-транспортным способом проводят путем его нагревания в парах SiCl_4 по общей методике (см. рис. 2.9); минимальная температура очистки составляет 850—900° С. При более высокой температуре значительная часть очищаемого кремния будет взаимодействовать с его тетрахлоридом и переносится в результате транспортной реакции на холодные стенки трубки. Время обработки 2—3 ч. Материал трубки — кварц. При невысоких требованиях к очистке можно использовать фарфоровую трубку. За степенью очистки можно проследить спектральным методом, сравнить содержание примесей в исходном и очищенном веществах. При такой очистке резко падает содержание алюминия в аллотермическом кремнии, а также цинка в кремнии, полученном восстановлением цинком.

Для очистки кремния можно применять также ампульный способ. В ампулы помещают 4—5 г кремния и заполняют их хлором или вводят в них 1—2 капли SiCl_4 либо кристаллик иода. Конец ампулы с кремнием нагревают до 1100° С. При этой температуре SiCl_4 вступает в реакцию с кремнием:



При снижении температуры до 900° С SiCl_2 диспропорционирует:



Когда используется ампула с перетяжками, транспорт кремния сильно замедляется, и процесс нужно вести в течение нескольких часов.

Наиболее эффективен газопоточный метод (см. рис. 2.5) с использованием SiCl_4 , пары которого переносятся водородом или аргоном. Наливать SiCl_4 в колбу следует под тягой, так как хлорид кремния испаряется и под действием влаги воздуха гидролизует. Недостатком этого способа является то, что SiCl_2 по реакции диспропорционирования снова образует SiCl_4 . Поэтому всю работу нужно проводить под тягой или отводить пары SiCl_4 в тягу по шлангу. Кремний, помещенный в первое отделение установки, не должен иметь сверху свободного просвета, так как вследствие проскоков паров SiCl_4 очищенный кремний в отделении 4 может взаимодействовать с хлоридом кремния(IV) с образованием субхлорида.

Газ-переносчик (He , Ar , H_2) следует пропускать через SiCl_4 медлен-

но (пузырек газа за 1,5—2 с), чтобы не было проскока паров SiCl_4 через очищаемый кремний.

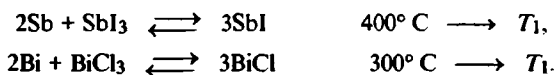
Во всех случаях кремний получается в виде тонких игл.

Цирконий

Практически весь цирконий в промышленности подвергается иодидной очистке путем разложения иодида циркония(IV) на вольфрамовой проволоке. В лабораторных условиях используется установка, изображенная на рис. 2.7. Температура очищаемого циркония должна быть близкой к 280—300° С, когда скорости взаимодействия циркония с иодом и испарения ZrI_4 достаточны для ведения процесса (давление паров при 300° С равно 1 мм рт. ст.). После отпаивания вакуумного насоса от установки емкость с иодидом циркония(IV) нагревают до 300—350° С. При этом происходит заполнение всей емкости парами ZrI_4 . Одновременно включают нагрев вольфрамовой нити. Далее поступают так, как описано в общей методике.

Сурьма, висмут

Сурьма и висмут близки по химическим свойствам. Транспортирующими веществами являются галогениды этих элементов со степенью окисления +1:



Реакцию проводят ампульным способом (см. рис. 2.3) по общей методике. Одновалентные галогениды этих металлов в холодном конце ампулы разлагаются по реакции диспропорционирования с образованием кристаллов сурьмы и висмута. Ампулы изготавливают из стекла или кварца.

Молибден

Для очистки молибдена можно применять транспортную реакцию



и использовать установку, приведенную на рис. 2.7.

Железо, кобальт, никель

Эти металлы имеют много общего, поэтому у них сходные методы очистки. Очистку можно осуществлять за счет транспортных реакций

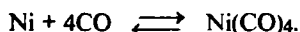


Поскольку образование галогенидов происходит с выделением

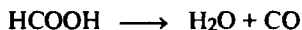
тепла, транспорт металла осуществляется из горячей зоны в холодную. Горячая зона поддерживается при температуре около 1000° С; холодная — при 600—800° С.

Можно применять как импульсный, так и газопоточный способ. При газопоточном способе в качестве переносчика брома и иода можно использовать аргон (см. общую методику).

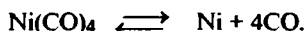
Для никеля хорошо изученным способом очистки является его транспорт в виде тетракарбонила Ni(CO)₄. Он образуется по экзотермической реакции



Никель накапливается в горячей зоне. При ампульном способе холодный конец поддерживают при 80° С, а горячий — при 200° С. Ввиду того что для заполнения ампулы требуется небольшое количество монооксида углерода, работа неопасна, но все операции нужно проводить под тягой. Монооксид углерода получают при постепенном приливании концентрированной серной кислоты к муравьиной:



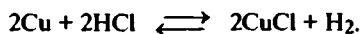
(реакцию проводят в колбе Вюрца). В холодном конце ампулы (80° С) образуется тетракарбонил никеля, в горячем идет его разложение:



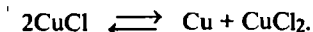
Можно применять также и газопоточный способ (см. рис. 2.5), пропуская над никелем (пластинки, порошок, гранулы) СО и разлагая Ni(CO)₄ при указанной выше температуре. Образующийся при разложении СО необходимо отводить в тягу. В лабораторных условиях рекомендуется получать данным способом небольшие количества никеля — никелевое зеркало.

Медь

Транспорт меди для ее очистки можно проводить в атмосфере хлороводорода. При 600—650° С медь с хлороводородом дает хлорид меди(1):



При снижении температуры до 450—500° С CuCl диспропорционирует:



Получать небольшие количества очищенной меди можно в стеклянной трубке длиной 60—70 см и диаметром 1—1,5 см. В середину трубки помещают 2—3 г меди в виде тонкой проволоки, трубку заполняют сухим хлороводородом и плотно закрывают пробками. Затем трубку (в том месте, где находится медь) нагревают в течение 1—1,5 ч до

появления блестящего медного зеркала. Отложение транспортируемой меди образуется в непосредственной близости от места нагрева. Следует отметить, что почти во всех случаях очищаемые вещества получают в кристаллическом состоянии, но для меди это нехарактерно.

2.4. ОЧИСТКА МЕТАЛЛОВ И НЕМЕТАЛЛОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ИЗ РАСПЛАВА

2.4.1. Основные параметры кристаллизации и диаграммы плавкости

Кристаллизацию веществ из расплава в настоящее время широко применяют для очистки разнообразных веществ, в том числе металлов, неметаллов, солей и др., когда исходные вещества находятся уже в достаточно чистом состоянии, т. е. это метод глубокой очистки. Он прост по исполнению и заключается в медленной направленной кристаллизации расплава.

Сущность способа видна из схемы одного из вариантов направленной кристаллизации — зонной плавки (рис. 2.10). Вещество, находящееся в лодочке, плавят с одного конца передвигным обогревателем и с небольшой скоростью его передвигают. За счет этого расплавленная зона передвигается к другому концу лодочки. При этом могут наблюдаться три случая поведения примесей при затвердевании расплава: a — значительная часть примесей остается в жидкой фазе, т. е. $c_{ж} > c_{тв}$; b — содержание примесей в расплаве и в твердой фазе оказывается одинаковым и, наконец, c — твердая фаза обогащается примесью, т. е. $c_{тв} > c_{ж}$.

Качественную характеристику поведения примесей при кристаллизации можно дать на основании диаграмм состояния сплавов. Рассмотрим простейший случай, когда вещество A и примесь B обладают ограниченной растворимостью. Различие между составами жидкой и равновесной с ней твердой фазы изображается в виде диаграмм состояния, или диаграмм плавкости (рис. 2.11). Как следует из рисунка, содержание компонента B в твердой фазе меньше, чем в жидкой, т. е. мы имеем дело с вариантом a . Так, при температуре T_1 в жидкой фазе содержание компонента B равно x_1 , а в твердой y_1 . При снижении

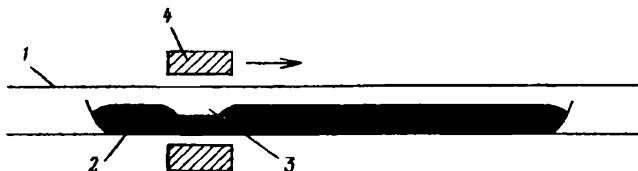


Рис. 2.10. Схема очистки веществ зонной плавкой:

1 — грубка; 2 — лодочка с очищаемым веществом; 3 — зона плавления, 4 — электропечь

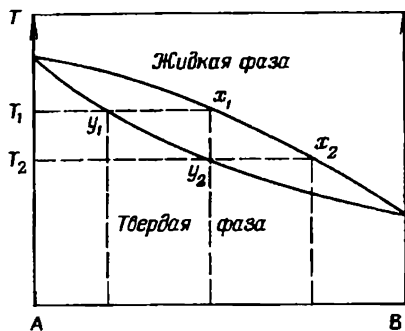


Рис. 2.11. Диаграмма состояния (плавкости) веществ А и В, образующих твердый раствор

температуры до T_2 содержание вещества В в жидкой фазе будет увеличиваться до x_2 , а в твердой фазе — до y_2 , но по-прежнему $y_2 < x_2$.

Таким образом, как ясно из диаграммы, многократно расплавляя и кристаллизуя образец, можно очистить

его от примесей, которые будут оставаться в жидкой фазе.

На распределение примесей большое влияние оказывает скорость кристаллизации. При больших скоростях кристаллизации очистка идет плохо, поскольку она происходит в неравновесных условиях и возникают диффузионные ограничения; при переходе жидкой фазы в твердую происходит обогащение жидкой фазы примесями, которые должны продиффундировать в объем жидкой фазы. Если же этого не происходит, то они могут захватываться твердой фазой.

На практике очистка в большинстве случаев все же проводится в неравновесных условиях, но при очень медленной кристаллизации расплава она приближается к равновесной.

2.4.2. Общая методика

Существует несколько вариантов очистки веществ кристаллизацией: зонная плавка, метод плавающей зоны, обычная направленная кристаллизация в вертикальных реакторах и способ выращивания кристаллов из расплава.

Схема зонной плавки представлена на рис. 2.10. Скорость передвижения до 2—3 мм/мин. Обычно делают несколько проходов. Можно, конечно, передвигать не электропечь, а трубку с лодочкой. В трубке создают вакуум или атмосферу благородного или индифферентного газа. При такой кристаллизации значительная часть примесей остается в расплаве. Поэтому начальная часть слитка окажется наиболее чистой, а конечная — наиболее загрязненной. На практике конечную часть слитка отрезают и обычно подвергают химической переработке для дополнительной очистки.

Необходимо тщательно подбирать материал трубки и особенно лодочки. Стекло имеет ограниченное применение, поскольку часто загрязняет очищаемый материал. Его используют главным образом для очистки малоактивных, а также органических соединений.

Наиболее распространенным материалом трубки является кварцевое стекло. Однако оно непригодно для очистки многих активных

металлов, поскольку они в расплавленном состоянии восстанавливают оксид кремния(IV), и очищаемое вещество загрязняется кремнием. К ним относятся Li, Na, K, Mg, щелочноземельные металлы, Al, La и лантаноиды, Mn. В кварцевых лодочках можно очищать металлы, имеющие сравнительно небольшое сродство к кислороду: Ag, Cu, Cd, Ga, In, Tl, Pb, Sn, Sb, Bi и, возможно, Rb и Cs. Из неметаллов на кварц не действуют As, S, Se, Te. Нельзя в кварцевых лодочках очищать оксиды, имеющие основные свойства, так как они образуют силикаты, а также фториды и другие галогениды щелочных и щелочноземельных металлов, постепенно разрушающие кварц. Большим недостатком кварца является и то, что многие металлы прилипают к его поверхности и их затем трудно вынуть из кварцевой лодочки. Объясняется это, по-видимому, наличием на металлах тонких оксидных пленок, которые взаимодействуют с оксидом кремния(IV) и образуют силикаты, сцепленные с металлом и кварцем. Проведение очистки в атмосфере водорода, который удаляет оксидные пленки, часто предупреждает прилипание металла к кварцу. Этот недостаток кварца можно устранить и выдерживая лодочку в коптящем пламени бензола или парафина. При этом на поверхности кварца образуется тонкий слой сажи, предупреждающий прилипание металла.

Идеальным материалом для лодочек и трубок является графит. Предварительно изделия из графита длительное время кипятят в смеси хлороводородной и азотной кислот или разбавленной серной, промывают чистой водой и высушивают. Высокотемпературный нагрев в атмосфере хлора также очищает графит, поскольку при этом примеси образуют летучие галогениды металлов и неметаллов. С этой целью графитовую лодочку помещают в кварцевую или фарфоровую трубку, пропускают через нее слабый ток хлора и нагревают трубку в течение 0,5 ч в электропечи до 1000—1100° С.

Очищается графит и при простом прокаливании около 2000° С в индифферентной атмосфере, например в аргоне. Можно изготавливать лодочки и из оксида алюминия, поскольку большинство металлов его не восстанавливают. Нельзя этот оксид использовать при очистке щелочноземельных металлов, лития, металлов подгруппы скандия, поскольку они загрязняются алюминием.

Очистку таких малоактивных металлов, как свинец, висмут, кадмий, индий, галлий, можно проводить в фарфоровых лодочках, которые необходимо предварительно прокалить (для удаления пыли и других загрязнений).

Метод плавающей зоны исключает соприкосновение расплавленно-го очищаемого металла с инородными твердыми поверхностями: металл контактирует только с газами (водород, аргон, азот) или очистку ведут в вакууме. Очищаемый металл изготавливают в виде стержня и укрепляют его вертикально (рис. 2.12). Плавление металла начинают с конца стержня круговой подвижной электропечью, медленно переме-

щая ее вдоль стержня к другому концу. В зоне нагрева происходит плавление металла, но, поскольку зона нагрева мала, он удерживается силами поверхностного натяжения. Примеси уходят в расплав, а твердая зона очищается.

Для равномерного распределения остающихся в расплаве примесей стержень медленно вращают вокруг оси.

При неоднократном повторе операции все примеси концентрируются в одном из концов стержня, который затем отрезают.

Направленная кристаллизация в цилиндрических емкостях является одним из наиболее доступных способов очистки. Вещество плавят, а затем медленно вдвигают в криостат 4 (рис. 2.13, а). Это может быть сосуд Дьюара с жидким азотом (для веществ с низкими температурами кипения), цилиндр с водой или расплавленной солью, выполняющей роль охладителя. Температура охладителя, естественно, должна быть ниже температуры расплава очищаемого вещества; ее подбирают опытным путем, чтобы затвердевание расплава шло с небольшой скоростью, около 1—20 см/ч. При медленном движении фронта затвердевшего расплава степень очистки выше. Если очистку проводят при обычной температуре, а температура расплава выше 200—300° С, то затвердевание вследствие естественной теплоотдачи в атмосферу может

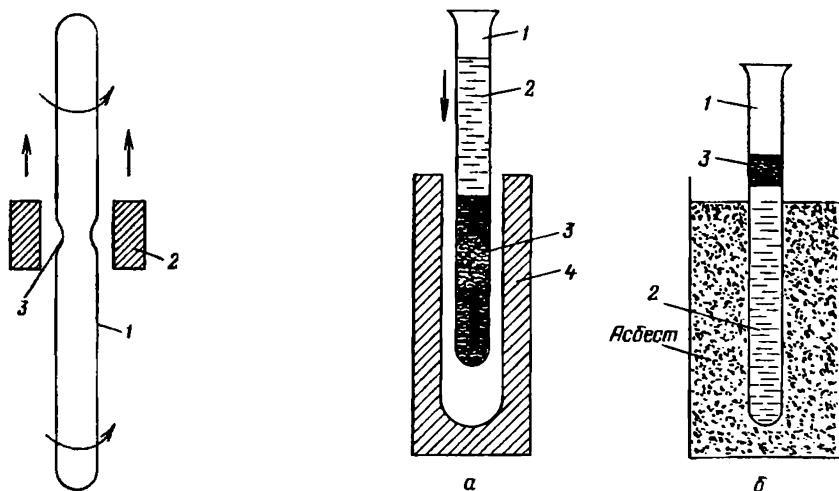


Рис. 2.12. Прибор для очистки веществ методом плавающей зоны:

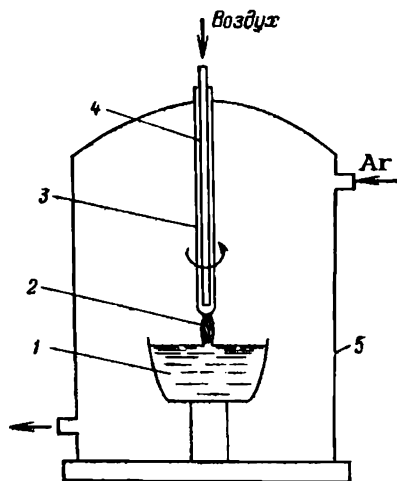
1 — стержень из очищаемого вещества; 2 — передвижная печь; 3 — расплавленная зона

Рис. 2.13. Приборы для очистки веществ направленной кристаллизацией в криостате (а) и асбесте (б):

1 — цилиндрическая емкость; 2 — расплав; 3 — затвердевшая фаза; 4 — криостат

Рис. 2.14. Прибор для выращивания монокристаллов с поверхности расплава:

1 — тигель с расплавленным веществом; 2 — монокристалл; 3 — трубка, удерживающая затравку и кристалл; 4 — внутренняя трубка для охлаждения; 5 — корпус для создания инертной атмосферы



происходить с большой скоростью. Тогда цилиндр (пробирку) с расплавом нужно обернуть шнуром из асбеста, особенно ее верхнюю часть. Можно обеспечить движение фронта затвердевания сверху вниз. Для этого пробирку с расплавленным веществом нужно поместить в емкость, быстро засыпать подогретым асбестом и постепенно выдвигать ее с определенной скоростью в более холодное пространство, т. е. в атмосферу (рис. 2.13, б).

Одним из основных методов выращивания монокристаллов, сопровождающегося одновременно очисткой вещества, является «вытягивание» кристаллов с поверхности расплава, предложенное Чохральским (рис. 2.14). Для этого тигель с расплавом поддерживают при температуре на 2—3° С выше $T_{пл}$ вещества. В расплав опускают трубку, на конце которой закреплена твердая затравка. В эту трубку вставлена трубка меньшего диаметра, по которой впускают ток воздуха, охлаждающий затравку и кристаллизующееся на ней вещество. Для равномерного роста кристалла трубку с затравкой автоматически медленно вращают и как бы вытягивают вещество из расплава.

Метод кристаллизации из расплава особенно подробно изучен на примере очистки кремния и германия, а также элементов III и V групп Периодической системы, которые между собой образуют вещества с полупроводниковыми свойствами. В приведенных ниже методиках сведения о возможности удаления конкретных примесей ориентировочны.

Нужно сказать, что некоторые из описанных выше способов, чаще всего зонную плавку, применяют для окончательной очистки многих веществ сложного состава: нитратов, галогенидов, интерметаллических соединений и др.

2.4.3. Очистка индивидуальных металлов

Алюминий

Алюминий плавится при 660,1° С. Зонную плавку алюминия следует проводить в лодочках из оксида алюминия или графита. Лодочки из

графита для очистки следует прокалить около 1000°C в вакууме. Кварцевые лодочки непригодны для работы, поскольку алюминий восстанавливает кремний и загрязняется им. Лодочку длиной не менее 25—30 см с алюминием помещают в кварцевую трубку и, создав вакуум около 10 Па, проводят зонную плавку (см. рис. 2.10); скорость передвижения расплавленной зоны 1—1,5 мм/мин. При этом происходит частичная очистка от примесей Fe, Cu, Ag, Mg, Zn, In, Tl. Элементы подгруппы Ti, V, Cr остаются в начальной части слитка. Очистка от Mg и Zn происходит также и за счет их испарения. На практике применяют неоднократное прохождение расплавленной зоны.

За результатами очистки можно проследить спектральным методом, а в некоторых случаях и чувствительными химическими методами. Пробы для анализа берутся от начальной и конечной частей слитка. Механические свойства алюминия после очистки снижаются, а пластичность повышается, что также можно использовать в качестве критерия (суммарного) результатов очистки.

Индий

Индий в жидком состоянии в той или иной степени растворяет большинство металлов. Наиболее часто в индии встречаются примеси Zn, Cd, Sn, Pb, Fe, Ni. Из-за невысокой температуры плавления индия ($156,4^{\circ}\text{C}$) зонную плавку его с целью очистки можно проводить при достаточно низкой температуре, например около 160°C , в атмосфере сухого азота (см. рис. 2.10); скорость передвижения расплавленной зоны 1—2 мм/мин. Следы кислорода не мешают очистке индия, так как цинк, не удаляемый при зонной плавке, будет частично окисляться и переходить в оксидную пленку. Коэффициент распределения для Sn, Pb, Cd, Hg приближается к единице, т. е. эти металлы практически не удаляются из индия. Удаляются при зонной плавке Cu, Ag, Fe, Ni.

Таллий

Таллий, как и индий, относится к легкоплавким металлам ($T_{\text{пл}} = 234^{\circ}\text{C}$), и его легко очищать зонной плавкой (см. рис. 2.10); скорость передвижения расплавленной зоны 1—2 мм/мин. Таллий часто содержит Cu, Ag, Zn, Cd, In, Sn, Fe, Ni. В таллии особенно хорошо растворяются ближайшие соседи по Периодической системе, а также щелочные металлы. При проведении зонной плавки в атмосфере азота были установлены интересные закономерности. Примесь индия частично переходит в поверхностные слои таллия, что, по-видимому, связано с образованием оксидных пленок за счет наличия в азоте следов кислорода или оксидов. Сродство к кислороду у таллия выше (по сравнению с индием). При фильтровании расплавленного таллия наблюдается уменьшение содержания железа: по-видимому, следы железа находятся в таллии в виде оксидов в мелкодисперсном состоянии. При 550°C в

течение 6 ч из расплавленного таллия полностью испаряется кадмий. Содержание меди, серебра и олова при зонной плавке снижается. Возможно, следы олова частично улетучиваются в виде SnO. То же нужно сказать об удалении серы, поскольку Tl_2S обладает некоторой летучестью. Коэффициент разделения для свинца приближается к единице, т. е. этот способ не позволяет удалять свинец из таллия.

Свинец

Как показывает опыт, свинец зонной плавкой очищается от щелочно-земельных металлов, Mg, Zn, As, Ag, Sn. Зонную плавку можно проводить в стеклянных лодочках, поскольку свинец обладает слабыми восстановительными свойствами и имеет невысокую температуру плавления ($327,4^\circ\text{C}$). Плавка проводится обычным путем (см. рис. 2.10) со скоростью 1—2 мм/мин в вакууме или в атмосфере аргона либо азота.

Сурьма

В сурьме, прошедшей химическую очистку, могут находиться Ag, Ca, Zn, Al, Sn, Pb, Bi, Fe, Ni, As. Сравнительно легко удаляются примеси Ag, Cu, Pb, Fe, Ni. Хуже удаляются другие металлы. Примесь мышьяка практически не удаляется. Поскольку сурьма не взаимодействует с азотом, плавку можно проводить в атмосфере этого газа в кварцевой лодочке (см. рис. 2.9) со скоростью 1—2 мм/мин.

Висмут

Висмут относится к легкоплавким металлам ($T_{\text{пл}} = 271,4^\circ\text{C}$), и зонную плавку можно проводить в стеклянной лодочке (см. рис. 2.10) со скоростью 1—2 мм/мин. Удаляются примеси Ag, Cu, Zn, In, Tl, Si, Pb, As, Mn. Некоторые из примесей оказываются в поверхностной оксидной пленке. В приборе создают вакуум или применяют азот.

ГЛАВА 3

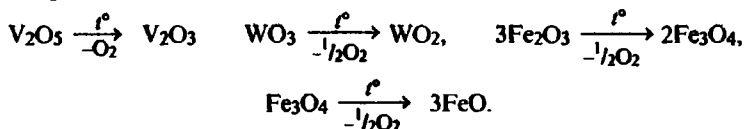
ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ

Для лабораторного получения оксидов металлов используют следующие методы: 1) окисление металлов кислородом; 2) термическое разложение солей; 3) термическое разложение гидроксидов и кислот и 4) анодная поляризация металлов и их сплавов, которая здесь рассматриваться не будет.

3.1. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ ОКИСЛЕНИЕМ МЕТАЛЛОВ

Большая часть металлов и их сплавов неустойчива на воздухе (из-за наличия в нем кислорода, паров воды и диоксида углерода) и проявляет тенденцию к образованию оксидов. Скорость окисления при низких температурах обычно очень мала, поэтому в процессе синтеза оксидов в лаборатории применяют высокие температуры. Таким способом можно получить оксиды BeO , MgO , CaO , SrO .

Этот метод имеет ряд недостатков: 1) взаимодействие кислорода со щелочными металлами в большинстве случаев приводит к образованию пероксидных соединений; 2) при высокой температуре оксиды легколетучих металлов (таких как Zn или Cd) образуются в виде аэрозолей, из которых затем трудно получить препарат; 3) платина и другие тяжелые металлы при нагревании в атмосфере кислорода покрываются слоем оксида, который затрудняет дальнейшее взаимодействие; 4) при высоких температурах некоторые оксиды (например, оксиды Ag и Pd) начинают диссоциировать с образованием соответствующих металлов и кислорода; 5) чистота получаемых оксидных препаратов (оксиды V , W , Fe , Co , Mn , Cu , Mo , Pb и других металлов) в ряде случаев снижается за счет того, что при нагревании высшие оксиды разлагаются до низших:



Несмотря на то что в связи с указанным недостатком метод редко используют в лаборатории, он представляет практический интерес для промышленности и теоретический интерес для исследователя, поскольку хорошо изучен и позволяет проследить термодинамические закономерности процесса окисления.

3.1.1. Теоретическое обоснование условий синтеза

Для определения возможности самопроизвольного протекания реакции окисления металла рассчитывают изменение энергии Гиббса. Первоначально вычисляют изменение ΔG , когда продукты реакции и исходные реагенты находятся в стандартном состоянии (т. е. при 298,15 К, или 25° С, и 1 атм).

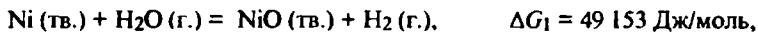
В случае реакции $aA + bB = cC + dD$

$$\Delta G^\circ = \Sigma \Delta G_f^\circ(\text{конц.}) - \Sigma \Delta G_f^\circ(\text{исх.}) = c\Delta G_f^\circ(C) + d\Delta G_f^\circ(D) - a\Delta G_f^\circ(A) - b\Delta G_f^\circ(B).$$

Как видно, для расчета значений ΔG° необходимо знать стандартные энергии образования каждого получаемого продукта реакции и исходного реагента.

Рассмотрим расчет ΔG реакции для определения возможности окисления на нескольких примерах.

Пример 1. Оценить возможность образования оксидов путем окисления металлов Ni и Cr водяным паром при 1100 К и 0,1 МПа по реакциям



Решение.

Ясно, что при 1100 К окисление никеля происходит не будет, поскольку значение ΔG_{1100} положительно. В то же время величина ΔG_{1100} для реакции окисления металлического хрома имеет отрицательное значение, значит хром будет окисляться парами воды.

Однако, поскольку энергия Гиббса зависит от температуры

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

варьируя температуру, можно изменить направление реакции.

Убедившись в принципиальной возможности реакции окисления конкретного металла, можно перейти к нахождению оптимальных условий этой реакции.

Это можно сделать, рассчитав константу равновесия.

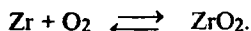
Между константой равновесия K_p и изменением ΔG существует зависимость

$$\Delta G = -RT \cdot 2,303 \lg K_p,$$

где R — универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль · К). Отсюда

$$\Delta G = -19,147 T \lg K_p \text{ Дж/моль}.$$

Пример 2. Вычислить константу равновесия и по равновесному давлению кислорода при 2000 К (т. е. при 1727° С) определить, будет ли окисляться цирконий по реакции



Решение. Изменение ΔG для данной реакции при 2000 К из справочных данных равно $-712\,660$ Дж/моль. Логарифм константы равновесия

$$\lg K_p = -\Delta G/19,147 T = -(-712\,660/19,147 \cdot 2000) = +18,61.$$

По таблице антилогарифмов находим $K_p = 4,5 \cdot 10^{18}$.

Константу равновесия можно представить в виде

$$K_p = a_{\text{ZrO}_2} / (a_{\text{Zr}} a_{\text{O}_2}),$$

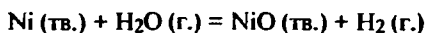
где a_i — соответствующие активности.

Активность твердых веществ принята за единицу, отсюда

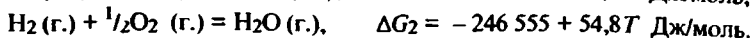
$$p_{\text{O}_2} = 2,45 \cdot 10^{-19} \text{ Па}.$$

Таким образом, при 2000 К цирконий будет окисляться до ZrO_2 .

Пример 3. Рассчитать константу равновесия реакции



при 1023 К (т. е. при 750° С), если известны следующие данные:



Решение.

Комбинируя приведенные уравнения, получим

$$\Delta G_T = + 1883 + 43,6T \text{ Дж/моль}.$$

При 1023 К

$$\Delta G_{1023} = + 1883 + 43,6 \cdot 1023 \approx 46\,486 \text{ Дж/моль}.$$

Отсюда

$$\lg K_p = - \Delta G_T / (19,147 T) = - (46\,486 / 19,147 \cdot 1023) = + 1,65.$$

Выразим K_p через активности

$$K_p = (p_{H_2} a_{NiO}) / p_{H_2O} a_{Ni}.$$

Поскольку активности Ni и NiO равны единице, имеем

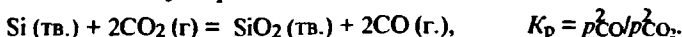
$$K_p = p_{H_2} / p_{H_2O} = 4,2 \cdot 10^{-3}.$$

Таким образом, окисление никеля происходит, пока соотношение H_2/H_2O меньше $4,2 \cdot 10^{-3}$. Если это значение больше, то идет восстановление оксида никеля.

Во многих случаях для приближенного расчета условий синтеза оксидов из металлов удобно применять графические методы, в частности графики зависимости ΔG_f° от температуры.

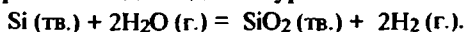
Если ΔH_f и ΔS_f слабо зависят от температуры, то ΔG_f заметно изменяется из-за наличия слагаемого $T\Delta S_f$. Приближенный метод расчета был предложен Эллингхэмом и получил широкое применение для определения оптимальных температур синтеза оксидов.

Рассмотрим применение диаграммы рис. 1.1 для расчета реакции окисления кремния разными окислителями. Так, уравнение окисления кремния диоксидом углерода имеет вид



Активности кремния и его диоксида SiO_2 равны единице (твердые вещества), поэтому их значения не входят в выражение для K_p . Соединив точки С на левой оси ординат с точкой линейной зависимости $\Delta G_T - T$ при 1000° С, найдем, что соотношение $CO/CO_2 = 5 \cdot 10^6$, т. е. при этом соотношении будет протекать окисление кремния.

Окисление кремния водой идет по уравнению



Константа равновесия будет иметь вид

$$K_p = p_{\text{H}_2}^2 / p_{\text{H}_2\text{O}}^2$$

Соотношение $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ при 1000°C находим, соединив точку Н на левой оси ординат с точкой на линии зависимости $\Delta G_T - T$ при 1000°C и продолжив до оси $\lg(p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}})$. Оно равно $2 \cdot 10^6$.

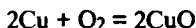
Таким образом, при 1000°C будет идти окисление кремния, пока соотношение $p_{\text{H}_2}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ в газовой системе достигнет $2 \cdot 10^6$ (при меньшем значении будет наблюдаться восстановление SiO_2).

Рассмотрим теперь, возможно ли окисление кремния кислородом при $T = 1000^\circ\text{C}$. Парциальное давление кислорода p_{O_2} в этом случае определим, соединив точку О на левой оси ординат с точкой на линии для SiO_2 $\Delta G_T - T$ при 1000°C и продолжив на ось $\lg p_{\text{O}_2} : p_{\text{O}_2} = 10^{-28}$ МПа. Следовательно, при давлении, большем 10^{-28} МПа, идет окисление кремния.

Идентифицировать получаемые оксиды помогут данные табл. 3.1.

3.1.2. Получение индивидуальных оксидов

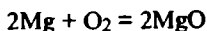
Оксид меди(II)



В стеклянную трубку помещают лодочку с 6,4 г порошкообразной меди (лучше брать медные проволочки диаметром 0,5—1,0 мм). Стеклянную трубку помещают в предварительно нагретую до $800\text{—}850^\circ\text{C}$ трубчатую муфельную печь и нагревают при этой температуре 1,5 ч. Желательно через реакционную систему продувать воздух. После отключения печи и охлаждения всей системы взвешивают полученный оксид меди(II) и определяют его практический выход.

Оксид меди(II) — порошок черного цвета, $T_{\text{разл}} = 1275^\circ\text{C}$, растворяется в кислотах и щелочах с образованием растворов голубого цвета.

Оксид магния(II)



Магниевую стружку (1 г), толщина которой составляет 0,5—1,5 мм, помещают под стеклянный колокол. В стружку вставляют несколько спичек и поджигают. Образующийся MgO конденсируется на внутренней стороне колокола. По охлаждении системы оксид счищают с поверхности колокола.

Оксид магния — белого цвета, $T_{\text{пл}} = 3075\text{—}4000^\circ\text{C}$, хорошо растворим в кислотах.

Оксид алюминия(III)

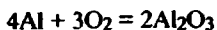


Таблица 3.1. Основные характеристики оксидов металлов

Оксид	Цвет	Сингония	Параметры решетки				Т _{пл.} , °С	Т _{крит.} , °С	d, г/см ³
			a, нм	b, нм	c, нм	c/a			
VO	Светло-серый	Кубическая	0,4093				2350	3400	5,2
V ₂ O ₃	Черный	Тригональная	0,4933		1,3940	2,8258	2243	3300	4,87
VO ₂	Сине-черный	Моноклинная	0,5743	0,4517	0,5375		1818	3300	4,05
Cr ₂ O ₃	Темно-зеленый	Гексагональная	0,4950		0,4371		2573	3273	5,21
CrO ₃	Темно-красный	Ромбическая	0,4789	0,8557	0,5743		460	1000	2,70
MnO	Зеленый	Кубическая	0,4440				2058	4223	5,18
MnO ₂	Черный	Тетрагональная	0,4398		0,2867	0,654	1120	—	5,02
α-Fe ₂ O ₃	Темно-красный	Тригональная	0,542				1835	—	5,24
Fe ₃ O ₄	Черный	Кубическая	0,4311				1841	—	5,4
FeO	Тот же	Та же	0,4299				1641	2700	5,7
CoO	Оливково-зеленый	»	0,4258				2078	2900	5,68
NiO	Зеленоватый	»	0,41769				2230	—	7,45
CuO	Красный	Моноклинная	0,4684	0,3425	0,5129	99°28'	1503	2073	5,9
Cu ₂ O	Черный	Кубическая	0,42270				1609	—	6,4
MoO ₂	Темно-коричневый	Моноклинная	0,5610	0,4840	0,5530		2200	2250	4,11
MoO ₃	Бесцветный	Ромбическая	0,39	1,38	0,37		1068	1530	4,69
WO ₂	Коричневый	Моноклинная	0,5560	0,4884	0,5546	118°58'	1843	2125	11,4
WO ₃	Синий	Та же	0,7285	0,7517	0,3835		1743	2100	6,47
SnO	Черный	Тетрагональная	0,3802		0,4836	1,2	1315	1800	6,45
SnO ₂	Белый	Та же	0,4737		0,3185	0,670	1898	2273	6,95
PbO	Желтый	Ромбическая	0,5490	0,4755	0,5891		1159	1745	9,53
Pb ₃ O ₄	Красный	Тетрагональная	0,3976		0,5025	1,26	773	—	9,1
Li ₂ O	Белый	Кубическая	0,4628				470	—	5,76
BaO ₂	Тот же	Та же	0,3816			1,79	723	—	4,96
Sb ₂ O ₃	Бесцветный	Ромбическая	0,4914	1,2468	0,5421		9,28	1698	5,2

Зачищенную и промытую пластинку алюминия массой 1 г помещают в раствор 0,1 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и выдерживают ее в этом электролите в течение 1 мин. Затем образец вынимают из раствора, быстро протирают фильтровальной бумагой и оставляют на плоском стекле. На поверхности алюминия наблюдается рост агрегатов частиц Al_2O_3 белого цвета, которые затем счищают. $T_{\text{пл}} = 2300^\circ \text{C}$, растворим в кислотах и щелочах.

3.2. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ ТЕРМИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ СОЛЕЙ, ГИДРОКСИДОВ И КИСЛОТ

Метод термического разложения очень прост по выполнению, поэтому нашел широкое применение. В качестве исходных веществ для получения оксидов обычно используют различные соли: карбонаты, нитраты, оксалаты. Некоторые оксиды можно получить термическим разложением гидроксидов.

Термическое разложение солей в большинстве случаев относится к равновесным реакциям, например



Прокаливанием карбонатов можно получить оксиды Co, Ni, Pb, Mg, Zn, Cd, Cu^{II} , Ca, Sr и Ba. Оксиды стронция и бария этим методом получить трудно, поскольку их карбонаты начинают разлагаться только при 1200—1400° С.

Разложение карбонатов кальция (или магния) происходит при несколько меньших температурах. Из карбонатов щелочных металлов при не очень высоких температурах можно получить только Li_2O .

Ниже приведены изменения энергии Гиббса (в кДж/моль) и температуры начала разложения солей щелочных и щелочноземельных металлов при образовании оксидов.



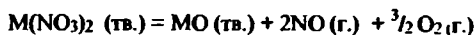
М.....	Li	Na	K	Rb	Cs
ΔG_{298}°	172,3	253 (?)	320	360	370
$T_{\text{разл.}}^\circ \text{C}$	1270	1870	2370	2700	2800



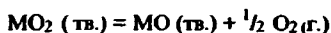
М.....	Mg	Ca	Sr	Ba
ΔG_{298}°	48,3	130,4	183,8	218,1
$T_{\text{разл.}}^\circ \text{C}$	400	900	1280	1360



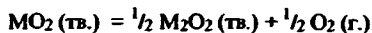
М.....	Mg	Ca	Sr	Ba
ΔG_{298}°	81,0	109,2	125,2	149,4
$T_{\text{разл.}}^\circ \text{C}$	300	390	466	700



M.....	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
ΔH_{298}°	55	193	312	391	445	475
$T_{\text{разл.}}^\circ \text{C}$	125	450	575	635	675	730



M.....	Mg	Ca	Sr	Ba
ΔH_{298}°	1,5	17,6	41,5	80,8
$T_{\text{разл.}}^\circ \text{C}$	<350	380	480	790



M.....	Li	Na	K	Rb	Cs
ΔH_{298}°	-23(Li ₂ O)	4,1	32,4	51,2	58,5
$T_{\text{разл.}}^\circ \text{C}$?	100	471	600	900

Оксиды с низшей степенью окисленных металлов — MnO, FeO, CoO, NiO — получают прокаливанием оксалатов. В этом случае создается слабовосстановительная атмосфера в результате выделения при разложении солей CO₂ или CO, и низшие оксиды далее не окисляются.

Нитраты щелочных металлов при прокаливании переходят в нитриты и оксидов не образуют:



Однако нитраты переходных металлов разлагаются до оксидов и при сравнительно низких температурах, поэтому широко используются на практике для этих целей.

Из сульфатов получить оксиды нельзя или трудно, так как многие из них не разлагаются даже при сильном нагревании. Например, полное разложение сульфатов большинства тяжелых металлов происходит только при 700—800° С, а в некоторых случаях даже при еще более высокой температуре. К тому же при их разложении выделяется SO₃, либо SO₂ и SO₃, например



Соли, образованные нелетучими кислотами (фосфаты, бораты, вольфраматы и др.), при нагревании не разлагаются и не могут служить исходными веществами для получения оксидов. Исключение составляют аммонийные и ртутные соли вольфрамовой, молибденовой, ванадиевой и некоторых других кислот.

При прокаливании аммонийных солей нелетучих кислот необходимо учитывать, что выделяющийся аммиак является сильным восстановителем. Это может привести к загрязнению получаемого продукта низшими оксидами. Так, при прокаливании молибдата аммония в закрытом тигле получается главным образом MoO₂, а не MoO₃.

Галогениды также не используют для термического разложения при

получении оксидов, несмотря на то что многие из них при нагревании в присутствии кислорода воздуха сравнительно легко переходят в оксиды с выделением галогена. Объясняется это тем, что для получения оксидов выгоднее использовать более простые методы и применять более дешевые исходные вещества. К тому же при умеренном прокаливании галогенидов часто образуются не оксиды, а довольно устойчивые промежуточные продукты — оксигалогениды, выдерживающие иногда довольно сильное нагревание, так что остатки галогена (следы хлора и особенно фтора) удалить очень трудно. Поэтому заканчивать прокаливание приходится при 800—900° С и даже выше.

Кроме того, процесс превращения галогенидов в оксиды обратим, поэтому выделяющийся хлор необходимо отводить, заменяя его кислородом. Этот метод может иметь некоторое значение для получения небольших количеств чистых оксидов, так как большинство исходных хлоридов можно получить в очень чистом состоянии.

Индивидуальные оксиды получают при прокаливании гидроксидов Cr, Sn, Al, Mg, Zn, Cu, Cd, Sr, Ba и некоторых редкоземельных элементов. Гидроксид характеризуется своей определенной температурой разложения. Однако дегидратация не всегда идет до конца. Часто оксиды, получаемые таким образом, содержат небольшое количество гидроксида. Чтобы получить чистые оксиды металлов (Fe, Co, Ni, Mn и Pb), строго отвечающие по составу соответствующим формулам, необходимо соблюдать определенный температурный режим прокаливания, а в некоторых случаях и определенные условия получения исходных веществ, т. е. гидроксидов. Для получения оксидов высокой степени чистоты способ прокаливании их гидратов имеет все же ограниченное применение, так как трудно выделить в чистом (свободном от примесей) состоянии большинство гидроксидов, поскольку многие из них при осаждении из растворов очень прочно удерживают различные ионы.

Наконец, для получения кислотных оксидов можно использовать соответствующие кислоты и их гидратированные формы. Так можно получить V₂O₅, MoO₃, WO₃, SeO₂, TeO₂, SnO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, SiO₂, GeO₂, B₂O₃.

3.2.1. Термодинамические закономерности пиролиза солей

В момент разложения исходного вещества $\Delta G = 0$, что позволяет рассчитать температуру разложения вещества по уравнению

$$\Delta G_{\text{разл}}^{\circ} = \Delta H_{\text{разл}}^{\circ} - T\Delta S_{\text{разл}}^{\circ}.$$

В этом случае

$$T_{\text{разл}} = \Delta H_{\text{разл}}^{\circ} / \Delta S_{\text{разл}}^{\circ}. \quad (3.1)$$

Уравнение (3.1) позволяет рассчитать температуру начала разложе-

ния соли. Указанные идеальные зависимости, приведенные в разд. 3.1.1, не всегда наблюдаются на практике, так как некоторые соли (например, $MgCO_3$) при разложении взаимодействуют с образовавшимся оксидом MgO , давая $4MgCO_3 \cdot MgO$ (оксокарбонат магния).

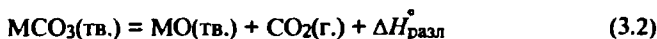
Из анализа теоретических данных разложения карбонатов следует, что с увеличением радиуса и уменьшением заряда катионов температура распада солей, гидроксидов и оксидов увеличивается. Полученные закономерности позволяют оптимальным образом выбирать условия разложения твердых веществ.

Рассмотрим, почему увеличивается температура разложения карбонатов отдельных элементов второй группы с изменением заряда Z и радиуса ионов r .

Из уравнения (3.1) следует, что температура зависит как от $\Delta H_{разл}^\circ$, так и от $\Delta S_{разл}^\circ$. Стандартная энтропия разложения карбонатов металлов одной группы практически не меняется:

Соль.....	$MgCO_3$	$CaCO_3$	$SrCO_3$	$BaCO_3$
$\Delta S_{разл}^\circ$, Дж/(моль·К).....	175	165	171	172

Таким образом, температура начала разрушения оксидов и карбонатов определяется в основном изменением энтальпии. Значение $\Delta H_{разл}^\circ$ для реакции



определяется из цикла Борна — Габера (рис. 3.1)

$$\Delta H_{разл}^\circ = H_{MCO_3}^\circ - H_{MO}^\circ + \Delta H, \quad (3.3)$$

где $H_{MCO_3}^\circ$, H_{MO}° — теплоты образования решеток карбонатов и оксидов из ионов в газообразном состоянии; ΔH — энтальпия разложения иона CO_3^{2-} по

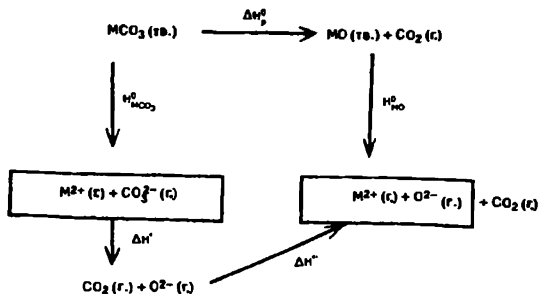


Рис. 3.1. Термодинамический цикл Борна — Габера разложения карбонатов щелочноземельных металлов

реакции $\text{CO}_3^{2-} = \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$ (величина постоянная, не зависящая от природы катиона и равная $\Delta H^\circ - \Delta H^\circ$).

Энергию кристаллической решетки ΔH° рассчитывают по уравнению Капустинского:

$$\Delta H^\circ = KZ_+Z_- / (r_+ + r_-), \quad (3.4)$$

где K — постоянная, равная 10^5 кДж/(пм · моль); Z_\pm — заряды и r_\pm — радиусы ионов, образующих решетки оксидов и солей.

Тогда уравнение (3.3) с учетом (3.4) преобразуется к виду

$$\Delta H_{\text{разл}}^\circ = A[r(\text{M}^{2+}) + r(\text{CO}_3^{2-})]^{-1} - B[r(\text{M}^{2+}) + r(\text{O}^{2-})]^{-1} + C, \quad (3.5)$$

где A , B и C — постоянные, не изменяющиеся при замене катиона.

Из уравнения (3.5) следует, что с увеличением радиуса катиона $r(\text{M}^{2+})$ происходит рост величины $\Delta H_{\text{разл}}^\circ$, так как в этом случае числитель в выражении для энергии решетки оксида больше, чем в соответствующем выражении для карбонатов, а знаменатель — меньше. Это приводит к необычайно резкому росту устойчивости солей при увеличении размера катиона. Величина $\Delta G_{\text{разл}}^\circ$ разложения карбонатов увеличивается при движении вниз по группам Периодической системы.

Аналогичные закономерности наблюдаются при термическом разложении нитратов, гидроксидов, пероксидов.

3.2.2. Общая методика

Получение оксидов прокаливанием солей несложно по выполнению. Соли, не содержащие кристаллизационной воды, прокаливают в фарфоровых или корундовых тиглях и в муфельных или тигельных печах. При быстром повышении температуры прокаливания легкоразлагающиеся соли (карбонаты магния и цинка, ванадаты аммония) могут распыляться. В этих случаях температуру следует повышать постепенно. Соли (нитраты кобальта и железа), содержащие кристаллизационную воду, обычно плавятся в кристаллизационной воде. Поэтому их следует предварительно подсушить в фарфоровой чашке (на асбестированной сетке), затем истолочь и прокалить при соответствующей температуре.

Температура прокаливания сказывается как на составе получаемого оксида, так и на дисперсности его. При прокаливании солей многовалентных металлов в начале процесса, т. е. при сравнительно невысокой температуре, образуются оксиды, содержащие максимальное количество кислорода. При дальнейшем повышении температуры содержание кислорода в них уменьшается. Необходимо учитывать, что при охлаждении некоторые оксиды в низшей степени окисления (на-

пример, CoO , NiO , MnO) могут снова присоединять кислород. Поэтому верхний слой оксида после охлаждения тигля следует отбросить или проводить прокаливание в закрытом тигле.

При сравнительно низких температурах прокаливания оксиды получают в высокодисперсном состоянии. Их кристаллическая решетка часто бывает искаженной, поэтому некоторые из оксидов обладают пирофорными свойствами. При повышении температуры и увеличении времени прокаливания происходит укрупнение частиц в результате диффузионных процессов в твердой фазе.

Термическое разложение карбонатов в большинстве случаев является обратимым процессом. Его можно сдвинуть в нужную сторону, если выводить из сферы реакции образующийся CO_2 и вести разложение при более низкой температуре.

Большинство оксидов относится к тугоплавким и трудновозгоняющимся веществам. Некоторые из них все же можно получить, используя электропечь. Возгоняемый оксид помещают в лодочке в трубку, которая вместе с электропечью имеет небольшой наклон ($5-6^\circ$), что создает слабое движение воздуха к выходному концу трубки. При медленном движении воздуха, захватывающего испаряющийся оксид, можно получить кристаллы очищенного вещества размером 1—2 см. Возгоняющийся оксид часто в той или иной степени взаимодействует с материалом трубки, выполняющей роль реактора, и она после одного-двух опытов обычно разрушается.

Кристаллы вещества оседают в приподнятом конце трубки. Удаляют их механически, постукиванием или при помощи стеклянной палочки. (Возогнанный оксид, как правило, слабо сцеплен с материалом реактора.)

Термическое разложение оксалатов следует проводить в обескислороженных условиях, обычно под вакуумом.

Часто оксалат металла помещают в пробирку (рис. 3.2) и нагревают до нужной температуры. Об окончании реакции разложения судят по прекращению выделения (в стаканчике с водой) пузырьков газа. Затем кран, изолирующий пробирку от атмосферы, перекрывают, а сам сосуд

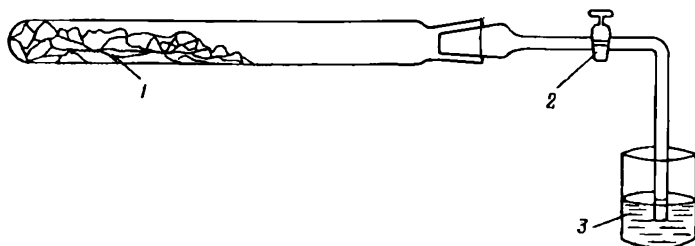


Рис. 3.2. Прибор для разложения оксалатов металлов:

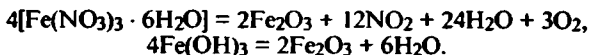
1 — оксалат металла; 2 — кран; 3 — стакан с водой

с препаратом (во избежание окисления полученного оксида) охлаждаются. Иногда оксиды, полученные из оксалатов при умеренном нагревании, обладают пирофорными свойствами, т. е. на воздухе окисляются со значительным разогреванием.

3.2.3. Получение индивидуальных оксидов

Оксид железа(III)

Обычно для получения оксида железа(III) применяют нитрат либо гидроксид железа(III):



Прокаливание нитрата железа(III). В фарфоровый тигель вносят 3,7 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и нагревают до расплавления, а затем непрерывно помешивают до последующего затвердевания. Для полного удаления кристаллизационной воды и разложения основных нитратов продукт прокалывают в фарфоровом тигле при 600—800° С в течение 1 ч.

Если исходное вещество было достаточно чистым и предварительно многократно перекристаллизовывалось, то оксид железа(III) содержит только тысячные доли процента примесей.

Прокаливание гидроксида железа(III). Сначала из солей железа(III) получают $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (обычно используют $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Для этого к отфильтрованному раствору указанной соли [в 100 мл раствора должно содержаться 3,7 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$], подогретому до 50—60° С, приливают 6 М водный раствор аммиака в избытке (до pH 10). Полученную взвесь нагревают до кипения и после отстаивания многократно промывают горячей водой (до исчезновения реакции на хлорид- или нитрат-ионы). Затем осадок фарфоровой ложкой переносят на фильтр, промывают еще раз, переносят осадок с фильтра в фарфоровую чашку, высушивают в сушильном шкафу и прокалывают при 700° С в течение 1—2 ч.

Если в качестве исходной соли применяют сульфат железа(II), в частности в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, то перед осаждением водным аммиаком лучше окислить железо(II) концентрированной азотной кислотой*. Для этого кислоту приливают (по каплям!) к нагретому раствору соли при непрерывном перемешивании (под тягой!). Окончание реакции узнают по прекращению выделения оксидов азота (NO , NO_2) или по отрицательной реакции на ион Fe^{2+} .

Оксид железа(III), полученный по второму способу, может содер-

* Можно эту операцию опустить. В данном случае осадок гидратов $[\text{Fe}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})]$ нужно прокалить 2—3 ч, чтобы предупредить загрязнение Fe_2O_3 магнетитом Fe_3O_4 .

жать загрязнения, если в исходной соли железа(II) имелись примеси, осаждаемые аммиаком.

Оксид железа(III) имеет кирпично-красный цвет, $T_{\text{разл}} = 1730^\circ \text{C}$, на воздухе устойчив. Идентификация этого препарата может быть проведена по ИК-спектрам и по кривым термического анализа (см. рис. 5.8).

Оксиды кобальта

Оксид CoO



Описано большое число различных оксидов кобальта, но химически индивидуальными являются только CoO и Co₃O₄. Индивидуальность Co₂O₃ находится под сомнением. Другие оксиды кобальта, упомянутые в литературе, нужно рассматривать как фазы переменного состава, существующие только при определенных условиях.

Наиболее просто оксид кобальта(II) получают при прокаливании нитрата Co(NO₃)₂ · 6H₂O.

Нагревают 5,82 г Co(NO₃)₂ · 6H₂O в фарфоровом тигле емкостью 50 см³ с крышкой. Вначале соль плавится (растворяется в своей кристаллизационной воде), затем при повышении температуры переходит в твердую массу — смесь оксидов. Ее в фарфоровой ступке растирают в порошок и прокаливают при температуре не ниже 930—950° С в муфельной печи (в течение 2—3 ч) в закрытом фарфоровом тигле. При более сильном нагревании реакция разложения ускоряется. Полученный продукт охлаждают в закрытом тигле на воздухе, но по возможности быстро (для предотвращения присоединения кислорода). Верхний слой оксидов отбрасывают.

Чистый оксид кобальта(II) можно получить прокаливанием нитрата при 110—115° С, но в этих условиях для полного разложения требуется весьма длительное время (не меньше месяца).

CoO — вещество серо-зеленого цвета в различных оттенках, что зависит от содержания кислорода; $T_{\text{пл}} \approx 2080^\circ \text{C}$, растворяется в кислотах. Идентификация может быть проделана на основе кривых термического анализа или каким-либо другим методом.

Оксид Co₃O₄ (CoO · Co₂O₃)



С некоторой примесью других оксидов Co₃O₄ получается в виде черного порошка при прокаливании 5,82 г нитрата кобальта(II) в интервале температур 300—800° С. По-видимому, оптимальная температура образования этого оксида лежит около 600° С (выше этой температуры оксид начинает разлагаться с образованием CoO). Состав

продукта, полученного при температуре прокаливания 650°C , соответствует формуле Co_3O_3 , 98.

Исходными веществами для получения Co_3O_4 могут также служить карбонат или оксалат кобальта. Для этого в фарфоровый тигель с крышкой вносят 5 г одной из указанных солей и прокаливают при 450 (для карбоната) и 600°C (для оксалата).

Протекающую при этом реакцию можно выразить уравнениями вида



или



Оксид Co_2O_3 получают кипячением $\sim 10\text{—}15$ г $\text{Co}(\text{OH})_2$ с окислителями, (например, хлорной водой) с последующей дегидратацией осадка (состава $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) при 250°C в течение 1 ч. Продукт может содержать примесь низших оксидов. Оксид кобальта(III) черного цвета, $T_{\text{разл}} \approx 1180^{\circ}\text{C}$.

Оксиды никеля

В литературе описано большое число оксидов никеля. Из них наиболее определенными по составу являются NiO и NiO_2 . Химическая индивидуальность других оксидов (Ni_2O_3 , Ni_3O_4) сомнительна. Изучение равновесий реакций восстановления, термической диссоциации и другие сведения показывают, что оксиды сложного состава являются твердыми растворами NiO и Ni_2O_3 или же смесями NiO и NiO_2 .

Оксиды никеля получают методом термического разложения различных соединений никеля (нитрата, карбоната, различных гидроксидов и других соединений).

Оксид NiO



Обычно NiO получают прокаливанием различных оксидов никеля при 950°C или даже при более высокой температуре (1100°C). Обычно берут $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эту соль высушивают в фарфоровой чашке, а затем прокаливают при $200\text{—}300^{\circ}\text{C}$. Полученную при указанной температуре смесь оксидов помещают в высокий фарфоровый тигель, закрывают крышкой и прокаливают при $1000\text{—}1100^{\circ}\text{C}$ в течение $1\text{—}2$ ч.

После окончания реакции тигель вынимают из муфеля и дают ему остыть (по возможности быстро), не снимая крышки, чтобы предупредить окисление NiO кислородом воздуха. После охлаждения верхний слой оксида следует отбросить.

Более чистый продукт получится, если прокаливание оксидов никеля проводить в атмосфере азота. Смесь оксидов, полученную прокали-

ванием нитрата никеля(II), помещают в фарфоровую лодочке в фарфоровую трубку и прокаливают в токе азота при 1000—1100° С.

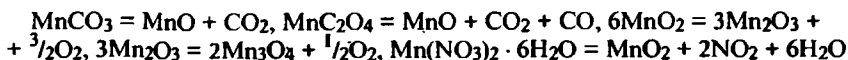
Хорошо вести прокаливание в вакууме, например в длинной кварцевой пробирке при непрерывном откачивании кислорода, выделяющегося в результате термического разложения оксидов.

Оксид NiO — светло-зеленого цвета, $T_{пл} = 2230^\circ \text{C}$, растворим в кислотах с образованием зеленых растворов.

Оксид никеля(III) Ni₂O₃ можно получить термическим разложением нитрата никеля(II), но при других условиях. Указанную соль сначала высушивают в фарфоровой чашке или в тигле для удаления большей части воды и затем прокаливают при 250° С до постоянной массы. По некоторым другим данным продукт реакции, полученный в указанных условиях, содержит заниженное количество кислорода.

Оксид Ni₂O₃ — серо-черного цвета, на воздухе устойчив, хорошо растворяется в кислотах и щелочах. Химическая индивидуальность этого соединения сомнительна; обычно препараты Ni₂O₃ в большинстве случаев содержат малое (переменное) количество воды.

Оксиды марганца



Оксид марганца(II) MnO получают термическим разложением сухого карбоната или оксалата марганца (см. рис. 3.2). Исходные соли готовят из насыщенного и профильтрованного раствора хлорида марганца(II). Для получения карбоната концентрированный раствор MnCl₂ насыщают CO₂ и затем к раствору небольшими порциями приливают концентрированный раствор гидрокарбоната натрия; образующийся осадок быстро отфильтровывают, промывают водой (насыщенной CO₂) и высушивают в вакууме, в атмосфере сухого азота или CO₂.

Оксалат марганца(II) получают сливанием горячих концентрированных растворов хлорида марганца(II) и щавелевой кислоты. Осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают в сушильном шкафу при 50—60° С.

Разложение карбоната и оксалата марганца(II) можно проводить различными способами.

Для разложения в вакууме исходную соль помещают в кварцевую пробирку, соединенную с вакуум-насосом. Выкачав воздух, пробирку нагревают до 500—600° С. Термический анализ показал, что разложение карбоната марганца(II) идет в интервале 345—412° С, а оксалата марганца — 342—408° С.

Известно, что MnO, полученный разложением MnCO₃ при 420—

440° С, очень активен по отношению к кислороду и при 350° С окисляется до соединения, имеющего состав $MnO_{1,58}$.

Разложение карбоната и оксалата можно проводить и в атмосфере водорода. Для этого исходную соль помещают в трубку из тугоплавкого стекла, закрывают ее пробкой с двумя газотводными трубками и вытесняют воздух сухим водородом. Не прекращая тока водорода, трубку нагревают до 550—600° С. Процесс заканчивается после того, как из трубки перестанет выделяться CO_2 (об этом можно судить по пробе с баритовой водой, в которую отводят выделяющиеся газы). Проникновение воздуха в пробирку вызывает окисление продукта реакции и образование гремучей смеси. Разложение солей в атмосфере водорода можно проводить и способом, применяемым для получения металлов из их оксидов с использованием в качестве восстановителя водорода.

Полученный MnO представляет собой светло-зеленый порошок, $T_{пл} \approx 2060^\circ C$, на воздухе он постепенно окисляется. Хранить его нужно в запаянных ампулах. Лучше всего запаять препарат в той же трубке, где проводилось разложение. Продукт реакции, полученный при более высоких температурах, более устойчив.

Оксид MnO можно получить и при восстановлении водородом любого другого оксида марганца.

Оксид Mn_3O_4 получают прокаливанием до постоянной массы MnO_2 в фарфоровом тигле при 1000—1100° С. Установлено, что выше 930—940° С начинается частичное разложение Mn_3O_4 . Обнаружено, что при этих температурах Mn_3O_4 устойчив, а эндотермический эффект, наблюдающийся при ~1200° С, связан с полиморфным превращением этого оксида, а не с диссоциацией.

Продукт реакции следует охлаждать по возможности быстро, не открывая крышку тигля.

Оксид Mn_3O_4 черного цвета с коричневым оттенком; на воздухе устойчив.

Оксид Mn_2O_3 в лаборатории получают прокаливанием до постоянной массы MnO_2 в фарфоровом тигле в течение 2 ч. Температуру прокаливания поддерживают постоянной в интервале 580—620° С, лучше при 600° С. При более низких температурах скорость разложения MnO_2 сильно уменьшается, а при более высокой возможно образование Mn_3O_4 .

При прокаливании около 600° С из MnO_2 получается так называемая β -форма Mn_2O_3 с кубической кристаллической решеткой. Существует еще α -форма Mn_2O_3 , имеющая тетрагональную решетку.

Диоксид марганца MnO_2 . Получается при прокаливании 10 г нитрата $Mn^{II} Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в лодочке (рис. 3.3) до полного удаления оксидов азота при 300° С. Прокаливание проводят в фарфоровой чашке (или тигле) в электропечи (под тягой!). После прокаливания

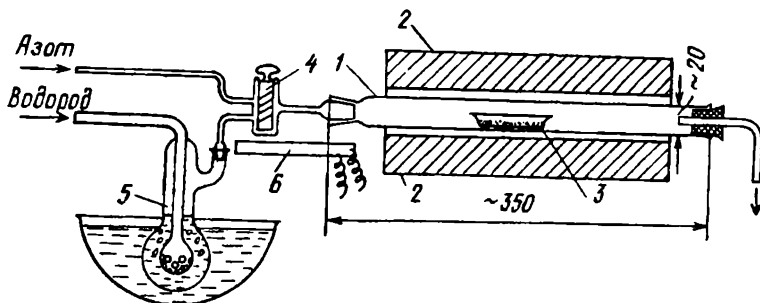


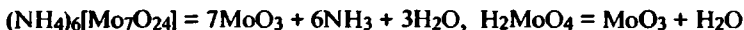
Рис. 3.3. Прибор для получения низших оксидов:

1 — реактор (трубка); 2 — электропечь; 3 — лодочка с оксидом; 4 — трехходовой кран; 5 — промывная склянка с водой; 6 — электронагреватель

продукт промывают разбавленной азотной кислотой на стеклянном фильтре и высушивают при 105° С в сушильном шкафу.

Диоксид марганца MnO_2 черного цвета; на воздухе устойчив.

Оксид молибдена (VI)



В качестве исходного вещества для получения 10 г MoO_3 применяют многократно перекристаллизованный оксогептамолибдат гексааммония или молибденовую кислоту.

Молибдат аммония или молибденовую кислоту прокаливают в фарфоровой чашке или тигле на воздухе при 700—750° С в течение часа. Однако при этой температуре MoO_3 обладает значительной летучестью. Кроме того, MoO_3 , получаемый из молибдата аммония, часто имеет синеватую, а в нижних слоях иногда коричневатую окраску, вызванную образованием Mo_2O_5 и MoO_2 . Это объясняется восстановительным действием аммиака, выделяющегося при химической реакции. В этом случае получаемый продукт нужно растереть в ступке, смочить разбавленной азотной кислотой и снова прокалить при 700—750° С. Лучших результатов можно добиться, если исходный молибдат аммония или молибденовую кислоту прокалить в токе сухого кислорода.

Очищают MoO_3 возгонкой. Для этой цели его помещают в фарфоровой лодочке в фарфоровую или кварцевую трубку, используемую первично, и нагревают в течение 2—3 ч в трубчатой печи при 850—880° С. Концы трубки оставляют открытыми. Чтобы создать необходимый ток воздуха, печь устанавливают наклонно. Оксид молибдена(VI) возгоняется и оседает на верхнем, холодном конце трубки.

Возогнаный препарат представляет собой белоснежные листочки. На воздухе MoO_3 устойчив.

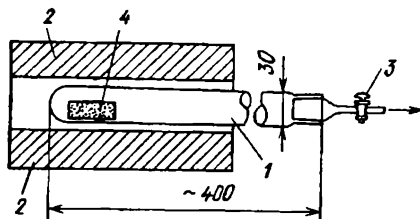
Оксид вольфрама(VI)



В лаборатории WO_3 получают из вольфрамата аммония или из вольфрамовой кислоты (рис. 3.4).

Рис. 3.4. Прибор для получения оксида вольфрама(VI):

1 — реактор (кварцевая ампула); 2 — электропечь; 3 — кран; 4 — спрессованная смесь

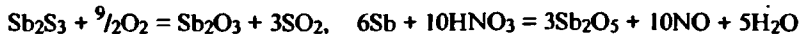


Полное разложение вольфрамата аммония происходит при $250^\circ C$, а дегидратация вольфрамовой кислоты — при $500^\circ C$. Практически прокаливание проводят при $600\text{--}800^\circ C$. Оксид вольфрама(VI), полученный при разложении вольфрамовой кислоты, обычно лимонно-желтого цвета, а образующийся при разложении вольфрамата — желто-зеленый (особенно в нижних слоях). Желто-зеленая окраска вызвана образованием следов низших оксидов вольфрама, имеющих синий цвет. Образование этих оксидов объясняется восстановительным действием аммиака, выделяющегося при реакции. В этом случае для очистки продукт растирают в ступке, слегка смачивают разбавленной азотной кислотой и снова прокаливают при $700\text{--}800^\circ C$.

Температура прокаливания WO_3 сильно влияет на размеры его частиц. Их рост наблюдается уже при $400^\circ C$. Прокаливание при $800^\circ C$ приводит к получению крупнозернистого порошка.

Для получения изложенным способом чистого продукта необходимо хорошо очистить исходные вещества.

Оксиды сурьмы



В лаборатории оксид Sb_2O_3 получают прокаливанием оксидов сурьмы (Sb_2O_4 , Sb_2O_5) или окислением Sb_2S_3 кислородом при температуре выше $920^\circ C$. Однако при охлаждении на воздухе может вновь произойти окисление Sb_2O_3 с образованием Sb_2O_4 .

Чтобы очистить продукт реакции, его следует возгонять в вакууме при $930^\circ C$ в течение 2—3 ч. Давление паров Sb_2O_3 при $812^\circ C$ равно $5,33 \cdot 10^3$ Па, а при $950^\circ C$ — $1,33 \cdot 10^4$ Па.

Для возгонки можно воспользоваться специальным кварцевым

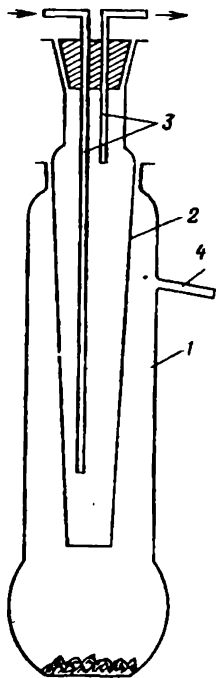


Рис. 3.5. Прибор для возгонки летучих веществ:
1 — кварцевая колба; 2 — кварцевый конденсатор; 3 — трубка, подводящая воздух для охлаждения; 4 — отвод к вакуум-нагосу

прибором (рис. 3.5), состоящим из колбы 1 с боковым отводом 4 для присоединения к вакуум-нагосу и конденсатора 2, на котором осаждается Sb_2O_3 . Охлаждается конденсатор током воздуха, поступающим через кварцевую или фарфоровую трубку от воздуходувки или от нагнетающего водоструйного насоса.

Обычно Sb_2O_3 в лаборатории получают прокаливанием оксида сурьмы(V) при температуре не выше $920^\circ C$. Выше этой температуры происходит дальнейшее постепенное отщепление кислорода, и продукт загрязняется оксидом сурьмы(III).

Оксид сурьмы(V) Sb_2O_5 . Сначала получают соль путем растворения 5—10 г металлической сурьмы в 6 M азотной кислоте (50 мл) с последующим выпариванием кислоты, или гидроксид гидролизом пентахлорида сурьмы. Прокаливание гидроксида сурьмы следует проводить при $\sim 270^\circ C$ в течение 1—2 ч в муфельной печи. Выше этой температуры происходит постепенное отщепление

кислорода. В этом случае продукт загрязняется оксидом сурьмы(IV). При прокаливании ниже $270^\circ C$ процесс дегидратации может не дойти до конца.

Все оксиды сурьмы (Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5) светло-желтого цвета. На воздухе при комнатной температуре они устойчивы.

Оксид германия(IV)



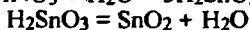
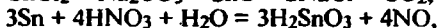
Наиболее просто GeO_2 получить гидролизом хлорида германия(IV). В коническую колбу вместимостью 250 мл, поставленную в охлаждающую смесь, вливают около 10—15 мл хлорида германия(IV) и при помешивании добавляют небольшими порциями около 100 мл воды. Свежеосажденный гидроксид фильтруется трудно (обычно осадок фильтруют через сутки). Осадок промывают на фильтре 3—4 раза небольшими порциями холодной воды, высушивают и прокаливают в кварцевом (или платиновом) тигле при $600—700^\circ C$ в течение 1—2 ч.

Промывные воды, ставшие фильтратом, содержат еще значительное количество германия(IV). Для его выделения к фильтрату прибавляют небольшой избыток раствора аммиака. Смесь выпаривают досу-

ха в фарфоровой или кварцевой чашке, затем осадок прокаливают для удаления влаги и хлорида аммония. При выпаривании раствора без прибавления аммиака наблюдается потеря германия(IV) вследствие его испарения в виде GeCl_4 .

Оксид германия(IV) — порошок белого цвета. На воздухе при комнатной температуре устойчив.

Оксиды олова



В лаборатории оксид олова(II) SnO можно получить из карбонатов, в свою очередь полученных из хлорида олова(II), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Концентрированный раствор хлорида олова(II) подкисляют хлороводородной кислотой во избежание гидролиза, в случае надобности фильтруют, а затем прибавляют (до щелочной реакции) концентрированный раствор карбоната натрия. Раствор вместе с выпавшим осадком карбоната немного упаривают в фарфоровой чашке, осадок промывают декантацией горячей водой, переносят на фильтр и промывают указанной жидкостью до исчезновения хлорид-ионов в промывных водах. Отмытый осадок, окрашенный в серый цвет, высушивают при $130\text{—}150^\circ\text{C}$.

Получить $10\text{—}15$ г SnO можно также термическим разложением оксалата олова(II). Последний также получают из хлорида олова(II). Для этого к концентрированному раствору хлорида олова, подкисленному хлороводородной кислотой, приливают концентрированный раствор $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ до тех пор, пока не прекратится выделение осадка. Осадок оксалата олова(II) отфильтровывают, промывают водой и высушивают при 160°C до постоянного веса. Затем его прокаливают при 250°C в течение $1\text{—}2$ ч, исключая приток воздуха. Для этого оксалат олова помещают в небольшую пробирку с газоотводной трубкой, конец которой опускают в стаканчик с водой.

Получившийся светло-серый порошок SnO иногда содержит небольшое количество угля, образующегося при восстановлении оксалат-ионов. При прокаливании оксалата олова(II) на воздухе продукт обычно не содержит угля, но в этом случае SnO частично окисляется кислородом с образованием SnO_2 . При высоких температурах SnO довольно быстро и почти нацело разлагается с образованием металлического олова и SnO_2 . Это разложение начинается в атмосфере индифферентного газа при 385°C , а на воздухе — уже при 235°C .

Оксид SnO — черный, с различными оттенками в зависимости от температуры прокалывания и от размеров частиц.

Оксид олова(IV) SnO_2 в лаборатории получают следующим способом. Достаточно чистое олово (~ 10 г) растворяют при нагревании в избытке (50 мл) концентрированной азотной кислоты (под тягой!).

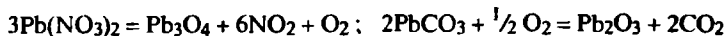
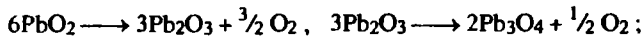
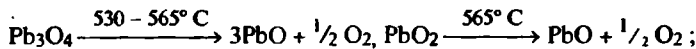
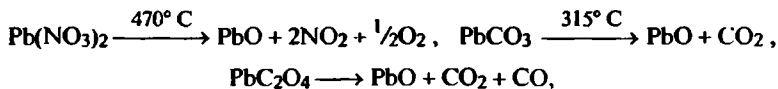
Раствор разбавляют большим количеством воды. Белый осадок гидратированной формы гидроксида олова(IV) после нагревания до 100° С несколько раз промывают декантацией, отфильтровывают и снова промывают (с отсосом жидкости) на фильтре. После высушивания полученный продукт прокаливают (в фарфоровом тигле) при 700—800° С в течение 2 ч.

Очень чистый SnO₂ может быть получен из перегнанного хлорида олова(IV). В коническую колбу помещают навеску SnCl₄ и при сильном охлаждении к исходному веществу приливают небольшими порциями (при взбалтывании) двух-трехкратное количество воды. Диоксид олова выпадает в гидратированной, труднофильтруемой форме. Даже при длительном нагревании полученной взвеси нужный препарат коагулирует только частично, и, следовательно, выход очень чистого SnO₂ в виде осадка мал.

Если не требуется особой чистоты препарата, то полезно (после удаления нагреванием основной части хлороводородной кислоты) для облегчения коагуляции прилить к взвеси небольшое количество азотной кислоты (небольшими порциями) и прокипятить раствор (под тягой!). При этом выделяются оксиды азота и хлор. Затем к взвеси прибавляют тройное количество воды, осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают полученное вещество несколько раз водой и переносят фарфоровой ложкой в фарфоровый (или платиновый) тигель. Осадок сначала подсушивают в сушильном шкафу, а затем прокаливают при 700—800° С в течение 2 ч.

Оксид олова(IV) белого цвета. На воздухе при комнатной температуре устойчив.

Оксиды свинца



Оксиды свинца обычно получают прокаливанием соответствующих солей этого металла.

Для получения оксидов свинца исходные вещества (5—10 г) помещают в фарфоровый тигель и прокаливают в муфельной печи в течение 1,5—2 ч. При этом обязательно нужно соблюдать температурные условия. Окончание процесса фиксируют по неизменности результатов взвешивания продуктов после повторного прокаливания. При

прокаливании нитрата свинца(II) выделяются оксиды азота (работать под тягой!).

Все оксиды свинца при комнатной температуре на воздухе устойчивы.

В лаборатории оксид свинца(II) PbO (красная модификация) получают прокаливанием свинца при $470^\circ C$. Красная модификация оксида свинца(II) при температуре выше $488,5^\circ C$ переходит в желтую.

Оксид Pb_3O_4 (красного цвета) образуется при прокаливании нитрата свинца(II). Сначала при нагревании $Pb(NO_3)_2$ образуются основные соли, которые при $530^\circ C$ разлагаются с образованием ортоплюмбата.

Оксид Pb_2O_3 (серого цвета) получают разложением карбоната свинца(II). При $220^\circ C$ сначала образуется основной карбонат, который при $250^\circ C$ переходит в метаплюмбат.

Оксид бора(III)



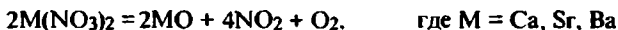
Оксид бора(III) B_2O_3 получают из борной кислоты H_3BO_3 путем ее обезвоживания. Для этого фарфоровую (или платиновую) чашку с борной кислотой нагревают на газовой горелке. После удаления большей части воды горячую вязкую жидкость выливают на керамическую плитку или в ступку; застывшую массу разбивают на кусочки. Дальнейшее обезвоживание кислоты проводят при температуре не ниже $650^\circ C$ в платиновой чашке. Масса сильно вспенивается, поэтому борную кислоту берут для прокаливания небольшими порциями (по $0,5-1$ г); каждую следующую порцию прибавляют только после обезвоживания предыдущей. Расплавленную массу выливают на керамическую плитку. После некоторого остывания расплав еще теплым переносят в плотно закрывающуюся банку. Затем все части оксида бора собирают вместе и смешивают.

Оксид B_2O_3 гигроскопичен. Сплавленный оксид представляет собой прозрачную хрупкую стекловидную массу, которая на воздухе поглощает влагу и при этом с поверхности постепенно мутнеет.

Обезвоживание борной кислоты является трудоемкой операцией и требует непрерывного наблюдения, так как вспенивающаяся масса может легко перелиться через край тигля и испортить муфель.

При очень медленном повышении температуры (в течение 2—3 дней) в вакууме можно получить безводный оксид бора(III) не в сплавленном виде, а виде мелкодисперсного порошка.

Оксиды кальция, стронция и бария



Оксиды кальция, стронция и бария наиболее удобно получать термическим разложением соответствующих нитратов.

Размельченную в порошок соль помещают в фарфоровый тигель и осторожно нагревают. При этом нитрат плавится, выделяется кислород и масса вспенивается. Нитраты при нагревании переходят в нитриты. Для окончательного разложения соли до оксидов массу нагревают при 850—900° С в течение 0,5—1 ч. Прокаливать следует под тягой, так как выделяются оксиды азота.

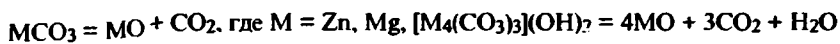
Оксиды кальция, стронция и бария можно получить и из карбонатов, но разложение их существенно труднее. Карбонат кальция полностью разлагается при ~ 900° С, карбонат стронция — около 1200—1250° С, карбонат бария — > 1300° С. Для разложения карбонат помещают в фарфоровый тигель и нагревают в муфельной печи.

Разложение карбонатов стронция и бария ввиду термической устойчивости лучше проводить в токе водорода. В этом случае работу проводят по способу, применяемому для получения металлов восстановлением оксидов водородом (см. рис. 1.6).

Чтобы установить, окончилась ли реакция разложения карбонатов, делают пробу на реакцию с хлороводородной кислотой: выделение пузырьков CO_2 из полученного продукта указывает на неполное разложение карбоната. Перед добавлением кислоты надо прилить к продукту некоторое количество воды, чтобы оксиды перешли в гидраты.

Оксиды кальция, стронция и бария — порошки белого цвета; сильно гигроскопичны, особенно BaO , длительное время их можно хранить только в запаянных ампулах.

Оксиды цинка и магния



Оксиды цинка и магния получают прокаливанием их карбонатов (основных или средних) в фарфоровых тиглях в муфельной печи. Разложение начинается при сравнительно низких температурах. Например, карбонат цинка начинает разлагаться при 140° С, карбонат магния — при 300° С и даже несколько раньше. Однако заканчивать процесс нужно при температуре красного каления. Разложение можно считать законченным, если при пробе на реакцию с хлороводородной кислотой из полученного вещества не выделяется CO_2 .

Получаемые оксиды — белого цвета, немного гигроскопичны (особенно MgO). Хранить их следует в плотно закрытых склянках.

Оксид лития

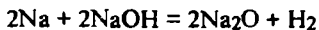


Оксид лития получают прокаливанием перекристаллизованного карбоната лития (несколько граммов) в платиновой лодочке, которую

помещают в фарфоровую трубку и нагревают в трубчатой печи до 700—750° С в течение 2—3 ч. Для ускорения разложения вещества нагревание лучше вести в вакууме или в токе тщательно высушенного водорода.

Оксид лития белого цвета; поглощает из воздуха влагу и CO₂.

Оксид натрия



Оксид натрия получают сплавлением натрия с NaOH.

Гранулированный или нарезанный на кусочки натрий смешивают с измельченным гидроксидом натрия в стехиометрических количествах. Смесь помещают в никелевый тигель и прокаливают при 300—320° С в вакууме при остаточном давлении 30—40 мм рт. ст. Для этого тигель помещают в кварцевую, фарфоровую или в стеклянную (термостойкую) трубку, вставленную в электропечь. Водород откачивают через газоотводную трубку, вставленную в верхний конец реакционной трубки.

В продукте реакции всегда имеются примеси карбоната натрия, едкого натра и натрия. Однако чем быстрее приготовлена исходная смесь, тем меньше примесей в продукте.

Хранить препарат нужно в отсутствие CO₂ и влаги в плотно закрытом сосуде. Оксид натрия — порошок белого цвета.

3.3. ПОЛУЧЕНИЕ НИЗШИХ И ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ОКСИДОВ

3.3.1. Общая методика

Низшие и промежуточные оксиды при высоких температурах в присутствии кислорода воздуха неустойчивы. Получают их в основном тремя способами:

1) окислением простого вещества или оксида, в котором элемент находится в более низкой степени окисления, соответствующими окислителями при высоких температурах (способ применяется для получения оксидов металлов и неметаллов);

2) восстановлением оксида с более высокой степенью окисления элемента при высоких температурах водородом или оксидом углерода (способ применяется для получения оксидов металлов);

3) восстановлением оксида металла металлом, входящим в состав этого оксида.

Низшие и промежуточные оксиды, получаемые при высоких температурах, могут существовать при этих температурах только в определенной окислительно-восстановительной среде. Данное обстоятельство следует учитывать, особенно при работе по первому и второму способам получения. В этих случаях лучше всего применять смеси CO

и CO_2 или водяного пара с водородом, причем в зависимости от количественного состава эти смеси могут играть роль и восстановительной, и окислительной среды. Так, в смеси водяного пара и водорода (при содержании в смеси 26% H_2) FeO устойчив при 820—830° С. При увеличении количества водорода в парогазовой смеси оксид железа(II) восстанавливается до металла. Если же в смеси увеличить количество водяного пара, то FeO окисляется до Fe_3O_4 .

Отсюда ясно, что качественный и количественный состав газовой смеси должен быть строго определенным, причем его надо подбирать так, чтобы после реакции образовалась смесь газов, уже не реагирующая с полученным продуктом реакции.

При установлении возможности получения оксидов следует учитывать, что устойчивость оксидов определяется энергией Гиббса образования. Если по указанной термодинамической характеристике образующийся оксид мало отличается от другого оксида того же элемента или от самого элемента (простого вещества), получение такого оксида представляет большие трудности. Только при большом различии термодинамических параметров удастся провести реакцию в нужном направлении и получить оксид при высоких температурах даже при значительных колебаниях в составе газовой фазы.

Большинство низших оксидов (Ti_2O_3 , Zr_2O_3 , VO , V_2O_3 , V_2O_4 , MoO_2 , Mo_2O_5 , WO_2 , W_2O_5 и др.) удобно получать действием металлов на их высшие оксиды при высокой температуре в глубоком вакууме или в атмосфере благородного (инертного, индифферентного) газа. Исходные вещества применяют в виде мелкодисперсных порошков. Для увеличения контакта между частицами вещества тщательно перемешивают и прессуют.

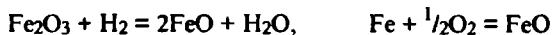
Наиболее часто для получения низших оксидов восстановительным способом применяют водород или его смеси с парами воды. Чистый водород используют в тех случаях, когда получаемый оксид устойчив в атмосфере водорода — не восстанавливается до металла или до оксидов в более низкой степени окисления. Так, титан образует три оксида: TiO , Ti_2O_3 и TiO_2 . Восстановление водородом TiO_2 идет только при высоких температурах и с небольшим использованием водорода. При этом образуется Ti_2O_3 , но TiO этим способом получить нельзя.

Для получения низших оксидов некоторых элементов можно восстанавливать высшие оксиды фосфором или серой. Например, под действием паров фосфора при высоких температурах TiO_2 и ZrO_2 переходят в Ti_2O_3 и Zr_2O_3 . Однако этот способ применяют редко, так как сера и фосфор в парообразном состоянии (около 500—600° С) восстанавливают большинство легковосстанавливаемых оксидов до металлов и образуют с ними соответственно сульфиды и фосфиды. Иногда трудновосстанавливаемые оксиды под действием паров серы или фосфора образуют соединения, содержащие кислород и элемент-восстановитель (например, MoOS и VOP).

Помимо этого некоторые низшие оксиды можно получать в водных растворах, действуя на соли металлов или на высшие оксиды такими восстановителями, как гидразин, гидросиламин, углеводы и др

3.3.2. Получение индивидуальных оксидов

Оксид железа(II)



Оксид FeO получают восстановлением Fe_2O_3 или окислением металлического железа. Процесс восстановления проводят обычно при 700—800° С.

Константа равновесия реакции восстановления Fe_2O_3 до FeO водородом $K_p = p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}$ при 827° С равна 2,74, а при восстановлении FeO до металла при той же температуре составляет 0,504. Поэтому при получении FeO при указанной температуре соотношение концентраций паров воды и водорода не должно выходить за пределы 2,74—0,504. Чтобы восстановление проходило удовлетворительно, это соотношение должно поддерживаться около 0,6—0,7. Процент использования водорода при этом невелик.

Для получения FeO пользуются прибором, изображенным на рис. 3.3. Исходный Fe_2O_3 (0,2 г) в кварцевой лодочке 3 помещают в реактор — кварцевую трубку 1. Трубку с помощью трехходового крана 4 соединяют с источниками водорода и азота. Для насыщения водяным паром очищенный водород пропускают через промывную склянку 5 с водой, нагретой до 70—76° С на водяной или парафиновой бане. Вода не должна конденсироваться в газоподводящей крану 4 трубке, так как это привело бы к обогащению газовой фазы водородом и к восстановлению FeO до металлического железа. Поэтому трехходовой кран и все газоподводящие трубки должны быть нагреты до температуры бани или даже несколько выше. Для этого пользуются специальным электрическим (или газовым) нагревателем 6 и, кроме того, уменьшают насколько можно длину соединений. Концы трубки 1 нагревают до 100—120° С, чтобы в них не конденсировалась вода; трубка должна быть небольшой длины. Сначала из прибора током азота вытесняют воздух, а затем, когда трубка 1 нагревается до 100—120° С, пропускают в течение 1 ч медленный ток восстановительной парогазовой смеси. Место нахождения лодочки нагревают до 750° С. Продолжительность восстановления 1—2 ч.

После окончания реакции из прибора, не изменяя температуры печи, вытесняют азотом восстановительную смесь, а затем систему по возможности быстро охлаждают в атмосфере азота. Об окончании процесса судят по уменьшению массы взятого оксида железа(III). Если

это уменьшение не соответствует теоретическому расчету, то восстановление следует продолжить.

Необходимо строго соблюдать температурный режим. Колебания температуры не должны превышать $\pm 10^\circ \text{C}$. При большом колебании температуры продукт реакции может загрязняться железом или Fe_3O_4 .

Можно получить FeO и более простым способом, используя стехиометрическую смесь свежеприготовленного порошкообразного железа, восстановленного при $560\text{—}580^\circ \text{C}$, и оксида железа(III): $10\text{—}20$ г этой смеси растирают в ступке, помещают в трубку из тугоплавкого стекла и, вытеснив из нее воздух водородом или диоксидом углерода, запаивают один конец, а другой присоединяют к водоструйному насосу.

Газ из прибора следует откачивать постепенно, так как при резком снижении давления вместе с газом уносится часть реакционной смеси. Эвакуировав газ из прибора, запаивают второй конец трубки и нагревают ее при температуре не ниже $650\text{—}700^\circ \text{C}$ в течение $6\text{—}7$ ч. В результате диффузии в твердой фазе и под действием остатков водорода или CO_2 происходит выравнивание концентрации кислорода во взятой смеси. По окончании реакции трубку быстро охлаждают. Для хранения продукт реакции запаивают в реакционной трубке.

Насколько полно прошел процесс образования FeO , определяют пробой на реакцию с хлороводородной кислотой. При взаимодействии полученного продукта с хлороводородной кислотой не должен выделяться водород; в противном случае прокаливание смеси повторяют. Скорость процесса зависит от многих факторов, в частности от степени дисперсности железа и Fe_2O_3 , давления газа в приборе и температуры. Скорость реакции сильно растет с повышением температуры, поэтому лучше нагревать смесь при $900\text{—}1000^\circ \text{C}$.

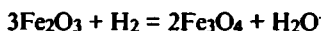
При таком способе получения FeO возможны осложнения. Получаемый продукт может содержать следы металлического железа, образующегося от действия остатков водорода или диоксида углерода. Это наблюдается в тех случаях, когда получают небольшие количества FeO при относительно большом объеме прибора и при недостаточном вакууме. Восстановительное действие следов газов обычно частично компенсируется окислением металлического железа во время приготовления исходной смеси.

Полученный продукт реакции может содержать Fe_3O_4 вследствие окисления железа во время взвешивания без соответствующих предосторожностей или при небрежном хранении. При медленном охлаждении в приборе (см. рис. 3.3) полученный FeO диспропорционирует по уравнению реакции $4\text{FeO} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe}$. Максимальная скорость этой реакции наблюдается около 430°C , поэтому необходимо охлаждать полученный FeO . Ниже 573°C FeO не образуется. При комнатной температуре этот оксид устойчив.

Оксид железа(II) черного цвета; при нагревании на воздухе до $200\text{—}250^\circ \text{C}$ он окисляется с выделением большого количества тепла.

Оксид FeO, называемый вюститом, образуется в качестве промежуточного продукта реакции при высокотемпературном окислении железа на воздухе. Содержание кислорода в вюстите может колебаться в некоторых пределах (обычно оно больше теоретического).

Оксид железа(II, III)



Оксид Fe₃O₄ можно получить из Fe₂O₃ при восстановлении последнего водородом, насыщенным водяными парами. Давление диссоциации оксида железа(III) при 727° С равно $1,8 \cdot 10^{-8}$ мм рт. ст. Деля эту величину на константу диссоциации водяных паров, получаем константу равновесия реакции восстановления Fe₂O₃ до Fe₃O₄, равную $5,55 \cdot 10^4$.

Экспериментальная константа равновесия $K_p = p_{\text{H}_2\text{O}} / p_{\text{H}_2}$ для высоких температур оказалась равной $\sim 10^9$. Следовательно, Fe₂O₃ восстанавливается уже при наличии следов водорода в парах воды.

Практически такое восстановление можно провести в приборе рис. 3.3. Оксид железа(III) [2—3 г] помещают в лодочке в реактор — фарфоровую или кварцевую трубку, закрытую пробками с газоотводными трубками. К одному концу реактора присоединяют промывную склянку с водой, соединенную с источником водорода. Реактор нагревают в печи до 800° С, а воду в промывной склянке — до 90—95° С. Газоподводящая трубка, соединяющая промывную склянку с трубкой для восстановления, также должна быть нагрета до 95° С или несколько выше, чтобы вода в ней не конденсировалась. Отклонения в составе газовой фазы в сторону увеличения концентрации водорода могут привести к загрязнению получаемого продукта реакции оксидом железа(II).

Восстановление можно вести также в условиях, когда FeO неустойчив. Восстановление проводят в трубчатой печи при 400—500° С. В фарфоровой лодочке в трубку помещают Fe₂O₃. Водород, применяемый для восстановления, насыщают водяными парами, пропуская его через 2—3 промывалки с водой, нагретой до 30—50° С. В таких условиях не обязательно следить за точным количественным составом газовой смеси.

Восстановление ведут в течение 1 ч, после чего трубку вынимают из печи и по возможности быстро охлаждают. Полученный продукт реакции высушивают при комнатной температуре. Во избежание возможного окисления продукта реакции его лучше охлаждать в атмосфере азота. Азот не должен содержать примеси кислорода.

Легко получается Fe₃O₄ также окислением порошкообразного железа диоксидом углерода при 800° С.

Оксид Fe₃O₄ — черного цвета; в сухом воздухе устойчив.

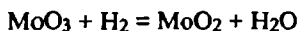
Оксид марганца(II)*



Оксид MnO можно получить из других оксидов марганца (например, MnO_2 и Mn_2O_3) восстановлением водородом при 400—500° С или при более высокой температуре, так как даже при 1200° С константа равновесия восстановления металла из MnO равна $5,89 \cdot 10^{-6}$, т. е. при такой температуре для образования, например, 0,001 г марганца потребовалось бы пропустить над MnO несколько тысяч литров абсолютно сухого водорода, между тем тщательно осушенный водород содержит влаги больше, чем это соответствует константе равновесия реакции окисления металла до MnO .

Восстановление оксидов марганца осуществляют так же, как и при получении металлов из оксидов действием водорода (см. рис. 1.6).

Оксид молибдена(IV)



Оксид MoO_2 получают из MoO_3 восстановлением водородом или гидразингидратом.

Восстановление водородом. Восстановление следует вести при 600—650° С до момента образования однородного порошка MoO_2 коричневого цвета. Поскольку при этой температуре есть опасность восстановления оксида до металла, водород следует предварительно пропустить через промывалку с водой. Наличие небольшого количества воды предупреждает восстановление MoO_2 до металла.

Прибор для восстановления собирают так же, как и для получения металлов из их оксидов (см. рис. 1.6 и 1.7), и работу проводят с соблюдением всех необходимых предосторожностей: проверяют прибор на герметичность и начинают нагревать печь только после того, как весь воздух вытеснен из прибора водородом; охлаждают прибор в токе водорода.

Для очистки от возможной примеси недовосстановленного MoO_3 продукт реакции переносят в стеклянную трубку с двумя газоотводными трубками и впускают в нее струю сухого хлороводорода, полученного действием серной кислоты на хлорид натрия или на хлороводородную кислоту. Воздух из трубки вытесняют хлороводородом и затем трубку нагревают при 500—550° С до тех пор, пока закончится выделение белых паров оксихлоридов молибдена. Конденсат оксихлоридов вытесняют из трубки прогреванием ее, например, пламенем газовой горелки. Оставшийся коричневый порошок MoO_2 охлаждают в атмосфере хлороводорода, затем вытесняют его CO_2 и трубку запаивают.

* Другие методы получения см. в разд. 3.2.3.

Восстановление гидразингидратом. В колбу или в стакан помещают растертый в порошок MoO_3 и смачивают его гидразингидратом. Восстановление проходит легко уже при комнатной температуре. При этом выделяется значительное количество теплоты. Избыток гидразингидрата удаляют нагреванием до $120\text{--}130^\circ\text{C}$. Всю работу проводят под тягой, так как гидразингидрат вреден для человека.

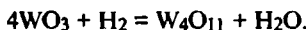
По этому способу MoO_2 получается в виде коричневого порошка и содержит, по-видимому, некоторое количество воды. Для окончательного высушивания полученный продукт реакции нагревают в токе водорода при $300\text{--}400^\circ\text{C}$.

При комнатной температуре MoO_2 на воздухе устойчив, но уже при небольшом нагревании окисляется.

Оксиды вольфрама(IV) и (V)



Оксиды вольфрама получают из WO_3 восстановлением 5—10 г последнего водородом. Процесс протекает в три стадии. Продуктом реакции первой стадии восстановления (при температуре около 550°C) является W_2O_5 , который всегда содержит растворенный WO_3 ; поэтому элементный состав полученного продукта соответствует формуле W_4O_{11} :



При дальнейшем действии на оксид водородом при 600°C образуется WO_2 , который при 700°C в токе H_2 начинает восстанавливаться до металлического вольфрама. При $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$ оксид вольфрама(IV) уже неустойчив и распадается на металл и WO_3 .

Оксид вольфрама(IV) WO_2 . Для получения WO_2 восстановление водородом WO_3 (5—10 г) проводят при 600°C в приборе, изображенном на рис. 3.4.

Полученный продукт реакции при неполном восстановлении может содержать в виде примеси W_2O_5 . Критериями окончания реакции являются уменьшение массы вещества, а также цвет образовавшегося оксида (WO_2 — коричнево-шоколадного цвета).

Если применять сухой водород, то при длительном восстановлении продукт реакции может загрязниться металлом. Во избежание этого восстановление WO_3 следует проводить водородом, насыщенным водяными парами. Например, можно применять смесь из 40—45% (об.) водорода и 60—55% (об.) водяного пара. Такое соотношение достигается, если вода в промывной склянке, через которую предварительно пропускается водород, нагрета до 85°C . В этом случае температуру, при которой производят восстановление, рекомендуется установить в пределах $840\text{--}880^\circ\text{C}$ и пользоваться прибором, изображенным на рис. 3.4.

Оксид вольфрама(V) W_2O_5 . Получение W_2O_5 теоретического состава представляет большие трудности, так как под действием водорода он легко превращается в WO_2 . Получают W_2O_5 из WO_3 в трубчатой печи при $800^\circ C$, действуя на него смесью из 1 объема водорода и 2 объемов паров воды. Для получения такой смеси водород пропускают через промывную склянку с водой, нагретой до $90^\circ C$ (см. рис. 3.3).

Оксид W_2O_5 сине-фиолетового цвета. Может содержать, как указано выше, некоторое количество WO_3 , растворенного в W_2O_5 , т. е. его состав отвечает формуле W_4O_{11} .

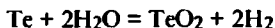
Для получения W_2O_5 в чистом виде применяют способ спекания оксида вольфрама(VI) с порошкообразным вольфрамом:



Исходные вещества отвешивают на аналитических весах в стехиометрических количествах, тщательно перемешивают, прессуют, обжигают в атмосфере чистого азота. Для этого смесь помещают в кварцевую или фарфоровую трубку трубчатой печи (см. рис. 3.3). Один конец трубки соединяют с источником чистого азота, другой закрывают пробкой со вставленной в нее Г-образной стеклянной трубкой. Эту трубку опускают в стакан со ртутью или с серной кислотой. Воздух из прибора вытесняют сухим и чистым азотом, трубку нагревают до $500^\circ C$ и затем медленно в течение 3—4 ч повышают температуру до $600—700^\circ C$. Охлаждают продукт реакции также в атмосфере чистого азота.

Обжиг можно вести и в вакууме (см. рис. 3.4). В кварцевую ампулу / помещают тщательно перемешанную и спрессованную смесь (брикет) из WO_3 и вольфрама, взятых в стехиометрических количествах. Затем, откачав из ампулы воздух до остаточного давления 1 мм рт. ст., смесь в ампуле нагревают в электропечи 2 до $500^\circ C$. Через 20—30 мин поворотом крана 3 отсоединяют вакуум-насос и повышают температуру до $700^\circ C$. Через 3—4 ч печь выключают. Оксид W_2O_5 имеет вид плотной массы сине-фиолетового цвета; на воздухе устойчив.

Оксид теллура(IV)



Наиболее часто TeO_2 получают окислением теллура. Для этого 10 г порошкообразного теллура помещают в стакан вместимостью 0,5 л, приливают 100 мл дистиллированной воды и при взбалтывании постепенно вводят 48 мл азотной кислоты ($d = 1,42 \text{ г/см}^3$)*. Полученный раствор отфильтровывают от нерастворившихся примесей, к фильтрату добавляют 30—35 мл азотной кислоты и выпаривают его до удале-

* Если используется более разбавленная кислота, ее приливают соответственно больше. Количество воды несколько уменьшают.

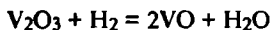
ния оксидов азота. Затем раствор выпаривают в стакане до объема 50 мл, охлаждают и выпавшие кристаллы $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$ отфильтровывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой. Кристаллы промывают небольшим количеством холодной воды, высушивают и прокаливают при $400\text{--}450^\circ\text{C}$ в течение 1—2 ч.

Препарат TeO_2 белого цвета. Красноватый оттенок указывает на частичное восстановление оксида до теллура. Это иногда наблюдается при наличии следов пыли и восстановителей, всегда имеющих в небольшом количестве в воздухе.

Можно пропустить операцию отделения кристаллов $\text{Te}_2\text{O}_3(\text{OH})\text{NO}_3$, т. е. выпарить азотнокислый раствор (после растворения теллура), высушить его при $150\text{--}180^\circ\text{C}$ в стакане, перенести осадок в тигель и прокалить при $400\text{--}450^\circ\text{C}$. Однако при таком способе получения все примеси, имеющиеся в теллуре, перейдут в TeO_2 .

Плавится TeO_2 при 733°C .

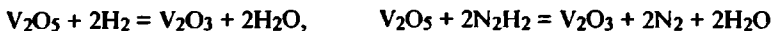
Оксид ванадия(II)



Оксид ванадия(II) получают из 5—10 г V_2O_3 восстановлением последнего водородом при 1700°C . Работу проводят в специальных молибденовых или вольфрамовых трубчатых печах. В качестве исходного вещества можно применять и V_2O_5 . При этом восстановление водородом проводят сначала при $600\text{--}800^\circ\text{C}$, а затем температуру повышают до 1700°C . Реактором служит корундовая трубка, куда помещают корундовую лодочку с исходным веществом. Температуру измеряют оптическим пирометром.

Оксид ванадия(II) черного цвета, с металлическим блеском; на воздухе устойчив.

Оксид ванадия(III)



Оксид V_2O_3 можно получить следующими двумя способами: восстановлением V_2O_5 водородом или действием гидразингидрата на ванадат аммония.

Восстановление водородом. Восстановление 5—10 г V_2O_5 водородом проводят при $700\text{--}800^\circ\text{C}$. Прибор собирается так же, как и при восстановлении металлов из их оксидов (см. рис. 1.6 и 1.7).

О степени протекания реакции судят по изменению оранжевого цвета оксида ванадия(V) на черный, характерный для V_2O_3 , а также по изменению массы.

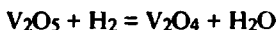
Восстановление гидразингидратом. Взбалтывают 1 масс. ч. ванадата аммония NH_4VO_3 с 10—15 масс. ч. воды и прибавляют к полученной

взвеси гидразингидрат. На 1 г ванадата аммония берут около 0,5 мл гидразингидрата.

Смесь кипятят в течение 20—30 мин; при этом часть аммиака улетучивается, выделяется азот; светло-желтый цвет ванадата аммония постепенно исчезает, а на дне колбы образуется черный осадок гидратированного V_2O_3 , содержащий некоторое количество гидразина, которое удаляется при прокаливании. Избыток гидразингидрата не мешает получению V_2O_3 . Полученный осадок отфильтровывают, промывают на фильтре водой и высушивают при 200—250° С. Однако даже при этой температуре в оксиде остается некоторое количество воды. Для полного удаления влаги продукт реакции помещают в лодочке в фарфоровую или стеклянную трубку и кратковременно нагревают при 600—700° С в токе сухого водорода.

Препарат V_2O_3 черного цвета; на воздухе устойчив; при небольшом нагревании окисляется до V_2O_4 , а затем постепенно до V_2O_5 .

Оксид ванадия(IV)



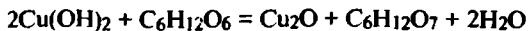
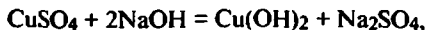
Оксид ванадия(IV) V_2O_4 можно получить осторожным восстановлением V_2O_5 водородом. Однако в продукте реакции обычно содержатся V_2O_3 или V_2O_5 .

Лучшим способом является совместное восстановление — окисление V_2O_5 и V_2O_3 :



Указанные оксиды смешивают в стехиометрическом соотношении и растирают в ступке до мельчайшего порошка. Перед обжигом смесь полезно спрессовать для улучшения контакта между частицами оксидов. Затем смесь нагревают в вакуумной печи при 800—900° С. Обжиг можно вести также в кварцевой пробирке (или в трубке) в вакууме или в атмосфере азота. Для осуществления такого обжига можно воспользоваться способом, указанным при описании получения W_2O_5 , Cu_2O (см. рис. 1.6).

Оксид меди(I)



глюконовая
кислота

Есть много различных способов получения Cu_2O . В лаборатории Cu_2O получают обработкой растворов солей меди(II) растворами щелочей или карбонатов щелочных металлов в присутствии восстановителей

(глюкозы, гидроксилamina). Вначале образуется желтый осадок CuOH , который при кипячении переходит в красный осадок Cu_2O .

Можно получать Cu_2O также при нагревании смеси CuO с металлической медью, взятых в стехиометрических количествах.

Исходные вещества (свежевыстоявшаяся порошкообразная медь и CuO , прокаленный при $400\text{--}500^\circ\text{C}$) тщательно перемешивают, растирают в фарфоровой ступке и прокаливают при 1000°C в течение $1\text{--}2$ ч в вакуумной печи.

Прокаливание можно вести также в кварцевой ампуле (см. рис. 3.4). При этом длительность и температура прокаливания в значительной степени определяются размерами частиц меди и оксида CuO . Если для реакции взять медь, восстановленную при $350\text{--}400^\circ\text{C}$, а CuO предварительно тщательно измельчить, то реакция заканчивается при $650\text{--}700^\circ\text{C}$ за $1\text{--}2$ ч. При использовании крупнозернистой меди продолжительность процесса увеличивается во много раз.

Прокаленную смесь полезно растереть и вторично прокалить. Для получения плотных (малопористых) образцов исходный порошок перед прокаливанием прессуют.

Для получения Cu_2O , состав которого строго отвечал бы теоретически рассчитанному, необходимо применять медь и CuO , не содержащие никаких примесей.

Оксид меди(I), полученный описанным способом, представляет собой устойчивый на воздухе кристаллический порошок, окрашенный в красный цвет.

Оксиды кобальта(II), никеля(II), марганца(II), молибдена(IV) и вольфрама(IV)

Своеобразным способом получения низших оксидов является восстановление высших оксидов в восстановительной атмосфере, создаваемой в присутствии твердого восстановителя — порошка железа.

В фарфоровую или в кварцевую трубку помещают в фарфоровой лодочке 1 г соответствующего высшего оксида (насыпанного тонким слоем), например Co_3O_4 , MnO_2 , Ni_2O_3 , MoO_3 или WO_3 . Рядом с первой лодочкой в трубку помещают вторую лодочку с порошкообразным железом, взятым в избытке ($5\text{--}6$ г). Трубку закрывают пробками, вставляют в трубчатую электропечь и постепенно нагревают до $850\text{--}900^\circ\text{C}$. Одну из пробок вначале следует вставить в трубку неплотно, чтобы обеспечить выход воздуха, расширяющемуся при нагревании. После достижения указанной температуры эту пробку плотно вставляют в трубку и нагревают оксид с восстановителем в течение $1,5\text{--}2$ ч.

Порошкообразное железо взаимодействует с кислородом воздуха и парами влаги, оставшимися в трубке, создавая слабовосстановительную атмосферу (она поддерживается до конца процесса благодаря

избытку железа, введенного в реактор). За счет водорода, образовавшегося при реакции железа с водой, происходит восстановление исходных оксидов до CoO , MnO , NiO , MoO_2 , WO_2 . По окончании этого процесса печь выключают и полученный оксид (после полного охлаждения трубки) пересыпают из лодочки в пробирку и запаивают.

3.4. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДОВ И ФЕРРИТОВ В СПЕЧЕННОМ СОСТОЯНИИ

3.4.1. Общая методика

Для промышленных целей часто необходимы оксиды и ферриты в спеченном состоянии — в виде беспористой керамики. Для их получения используют мелкодисперсные оксиды, полученные прокаливанием нитратов, карбонатов или гидроксидов. Оксиды, полученные после прокаливания, измельчают при многочасовом растирании шихты, поскольку прочность спеченного образца увеличивается с ростом степени дисперсности.

Соответствующий оксид (10—15 г) или смесь оксидов помещают в фарфоровую ступку, смачивают водой или спиртом и полученную пасту, по консистенции напоминающую сметану, длительно и тщательно растирают. Растиертый оксид помещают в сушильный шкаф, высушивают, тщательно разминают в ступке. Для прессования образцов шихту помещают на стекло, увлажняют (добавляя из пипетки несколько капель воды или спирта) и перемешивают массу стеклянной палочкой. Затем оксид прессуют под давлением 500—1000 кг/см². Приготовленные таблетки оксида кладут на керамический поддон или в фарфоровую трубку, помещаемую в электрическую печь. Образцы нагревают до температуры на 100—200° С ниже $T_{\text{пл}}$ и обжигают. Охлаждают оксид в печи.

По этой же методике получают и низшие оксиды. Для этого свежeproкаленный оксид (например, Fe_2O_3 , CuO , WO_3 и др.) смешивают с соответствующим количеством мелкодисперсного свежевосстановленного металла, смачивают смесь спиртом и тщательно растирают в ступке. Оксиды и металлы нужно отвешивать на аналитических весах в строго стехиометрических количествах. При растирании следует добиться того, чтобы металл распределился совершенно равномерно по всей массе шихты. Затем из полученной массы на прессе получают образцы. Если перед прессованием смесь окажется сухой, к ней добавляют несколько капель спирта (смесь должна прилипать к стеклянной палочке) и перемешивают. Спрессованные таблетки обжигают в трубчатой печи, пропуская через трубку с образцами индифферентный газ, при соответствующей температуре. При этом металл окисляется, а исходный оксид восстанавливается до низшего оксида. Скорость выравнивания концентрации кислорода в таблетках увеличивается с по-

Таблица 3.2. Температуры плавления оксидов, некоторых солей
а также бинарных ферритов

Вещество	$T_{пл}$, К	Вещество	$T_{пл}$, К
Li ₂ O	2000	NiO	2230±20
Na ₂ O	1198	Cu ₂ O	1503
K ₂ O	763	CuO	Разл. 1275
BeO	2820±50	ZnO	2248
MgO	3075±30	CdO	Субл.
CaO	2860±25	SiO ₂	2000
SrO	2730±20	Sb ₂ O ₃	928
BaO	2196±10	SnO ₂	2200
Al ₂ O ₃	2300±20	PbO	1163
La ₂ O ₃	2590±20	Li ₂ CO ₃	1008
Ga ₂ O ₃	2010	MgSO ₄	Разл. 1428
TiO ₂	2128±20	CaCl ₂	1055
V ₂ O ₅	948	MnCO ₃	Разл. выше 373
V ₂ O ₃	2240	Na ₂ B ₄ O ₇	1014
MoO ₃	1068	BaO·Fe ₂ O ₃	1663
Cr ₂ O ₃	2710±10	CdO·Fe ₂ O ₃	1813
MnO	2058	CoO·Fe ₂ O ₃	1843
Mn ₃ O ₄	1863±20	CuO·Fe ₂ O ₃	1833
FeO	1644	MnO·Fe ₂ O ₃	1843
Fe ₃ O ₄	1870±2	MgO·Fe ₂ O ₃	2029
Fe ₂ O ₃	Дисс. 1730±5	NiO·Fe ₂ O ₃	1933
CoO	2078±20	ZnO·Fe ₂ O ₃	1863
Co ₂ O ₃	Разл. 1175		

вышением температуры спекания, а также степени измельчения исходных материалов и с ростом давления, примененного при прессовании.

Некоторые низшие оксиды (например, Cu₂O, CoO, NiO) при высоких температурах устойчивы, поэтому их обжигают на воздухе. Однако при охлаждении (если оно идет медленно), чтобы предотвратить окисление оксиды, по трубке пропускают обескислороженные аргон, гелий или азот.

Многие низшие оксиды (например, FeO, MnO, MoO₂, WO₂, V₂O₃, V₂O₄, Ti₂O₃, TiO) при высоких температурах окисляются. Их обязательно обжигают в вакууме или в атмосфере очищенного азота, аргона или гелия, пропуская последние из баллона через трубку с образцами. Иногда азот для этой цели получают взаимодействием нитрата натрия с хлоридом аммония, собирая выделяющийся газ в газометре. Для удаления следов кислорода и паров воды азот перед подачей в реактор пропускают через склянку Вульфа с щелочным раствором пирогаллола.

Различные оксиды спекаются при разной температуре. В некоторых случаях температура близка к температуре плавления оксида. Трудно-спекаемые оксиды (табл. 3.2) получают после двукратного обжига в

Основные пути получения феррита

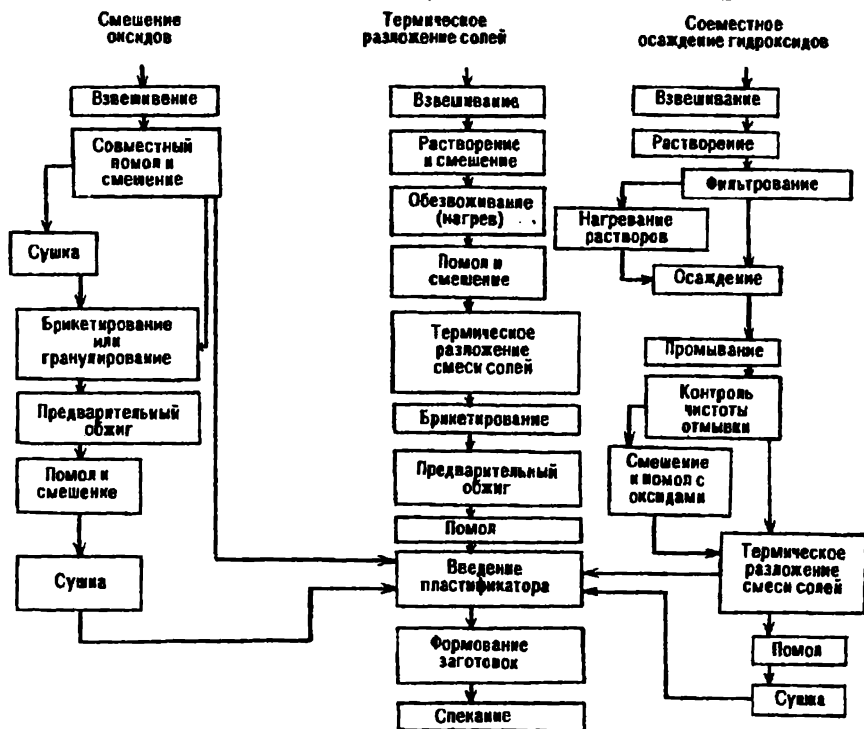


Рис. 3.6. Способы и стадии синтеза ферритов в спеченном состоянии

виде плотной керамики. Для этого спеченный образец тщательно растирают в фарфоровой или агатовой ступке, прессуют, а затем подвергают вторичному обжигу. Если чистый оксид не спекается или для его спекания требуется слишком высокая температура, к нему добавляют в незначительном количестве плавни, образующие на гранях кристаллов легкоплавкие соединения с исходным оксидом, что и обеспечивает цементацию. В качестве плавни можно рекомендовать смесь из равных частей H_3VO_3 (или буры) и нитрата алюминия. Перед прессованием оксид равномерно увлажняют 1%-м раствором солей или иных указанных веществ, а затем тщательно растирают в ступке.

Обобщенные сведения о последовательности стадий при синтезе ферритов приведены на рис. 3.6.

Одним из распространенных методов получения ферритов является термическое прокалывание на воздухе смесей карбонатов и оксалатов соответствующих металлов. Для получения берут нитраты двухвалент-

ных металлов (железа, марганца, никеля, кобальта), растворяют их в воде, добавляют щавелевую кислоту или оксалат аммония. Для получения карбонатов к нитратам добавляют карбонат аммония (в качестве осадителя он применяется во избежание загрязнения осадка ионами Na^+ и K^+). После получения оксалатов или карбонатов осадок отфильтровывают, промывают и высушивают, затем подвергают термическому разложению при температуре 900°C с целью получения твердых ферритов.

При нагревании (со скоростью 10°C в минуту) до 900°C и при выдерживании в печи в течение 3—4 ч получают ферриты в спеченном состоянии. Термическому разложению иногда подвергают формиаты, ацетаты и ацетатпиридиновые комплексы.

Одним из перспективных методов получения ферритов является термическое разложение гидроксидов металлов. Приготавливают водные растворы, содержащие определенные ионы металлов, например растворы солей: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ или $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NiSO}_4$. Растворы солей смешивают в таких количествах, чтобы в системе создавалось определенное соотношение катионов. Полученный раствор приливают к перемешанному раствору щелочи. При этом следует строго контролировать pH реакционной смеси — осаждение ведут в строго определенной области pH. Полученную суспензию кипятят в течение нескольких часов. Осадок смеси оксидов отфильтровывают, промывают несколько раз раствором NH_4OH , высушивают при 110°C , а затем прокаливают при температуре $900\text{—}1200^\circ\text{C}$. Щелочная среда может создаваться гидроксидом натрия, калия, лития и гидроксидом тетраметиламмония.

3.4.2. Получение спеченных оксидов и ферритов (керамика)

Оксид железа(III)

Образец оксида железа(III), полученный из гидроксида, тщательно растирают в ступке (фарфоровой или агатовой), смешивают со спиртом и прессуют под давлением $500\text{—}1000\text{ кгс/см}^2$. Прессованные образцы обжигают при свободном доступе кислорода воздуха и $1350\text{—}1400^\circ\text{C}$ в течение 2—3 ч. Почти беспористые образцы получаются и при 1200°C , однако время обжига увеличивается до 4—5 ч. Спеченные оксиды железа(III) имеют темно-красный цвет.

Оксид железа(II,III)



Точную навеску чистого порошкообразного оксида железа(III) сначала в токе водорода восстанавливают до железа при $500\text{—}600^\circ\text{C}$. Затем на

аналитических весах отвешивают 5,585 г свежевосстановленного железа и 63,880 г оксида железа(III), прокаленного при 400—500° С.

С часового стекла исходные вещества количественно переносят в фарфоровую ступку, смачивают несколькими каплями спирта, тщательно растирают до образования совершенно однородной смеси и прессуют. Приготовленные таблетки помещают на фарфоровой лодочке в фарфоровую трубку и обжигают при 1200—1250° С в течение 2—3 ч в атмосфере обескислороженного аргона или азота. Оксид получается с незначительным (менее 1%) количеством пор. Для получения практически беспористых образцов обжиг нужно вести при 1350—1400° С. Спеченные образцы имеют черный цвет и обладают магнитными свойствами.

Оксид железа(II)



Для обжига берут 5,585 г свежевосстановленного порошкообразного железа и 15,970 г прокаленного Fe_2O_3 . В кварцевой трубке в атмосфере обескислороженного азота или аргона обжигают прессованные образцы при 1200° С в течение 3 ч. Поскольку FeO в нагретом состоянии легко окисляется, охлаждать его следует в атмосфере азота либо другого индифферентного газа и по возможности быстро, особенно когда температура печи опускается до 573° С. При этой температуре (и ниже, в частности около 430° С) оксид железа(II) разлагается наиболее интенсивно:



Для предотвращения разложения FeO трубку с полученными образцами после охлаждения до 600° С вынимают из печи и быстро охлаждают водой. Спеченный FeO — черного цвета.

Оксид кобальта(II)

Все оксиды кобальта при высоких температурах разлагаются с выделением кислорода и образованием CoO . Поэтому в спеченном состоянии может быть приготовлен только оксид кобальта(II).

Для его приготовления любой из оксидов кобальта предварительно прокаливают при 1000—1200° С, полученный продукт растирают, прессуют, как описано выше, и обжигают при 1200—1300° С в течение 2—3 ч.

При охлаждении на воздухе (особенно в случае, когда эта операция проводится медленно) поверхностные слои оксида кобальта(II) могут окислиться. Поэтому для получения продукта строго определенного состава охлаждать реагент следует в атмосфере обескислороженного азота или аргона. При этом получают образцы CoO грязно-зеленого (почти черного) цвета.

Оксид никеля(II)

Оксид NiO получают так же, как и CoO. Обжиг следует вести при 1000—1100° С.

Спеченный оксид никеля(II) светло-оливкового цвета.

Оксид молибдена(IV)



По этой реакции получают оксид молибдена(IV) в спеченном состоянии. Для этого берут 28,888 г MoO₃ и 9,594 г порошкообразного молибдена, помещают в фарфоровую ступку, перетирают, смачивают спиртом, сушат при 105° С в сушильном шкафу, прессуют при давлении 1000 кгс/см² и обжигают при 900° С в течение 2 ч. [Вследствие легкой испаряемости оксида молибдена(VI) образцы нужно сначала прокалить при 550—600° С в течение 3—4 ч для того, чтобы прошло восстановление MoO₃. Затем температуру постепенно повышают до 900—950° С, и образцы выдерживают 3—4 ч в атмосфере обескислороженного азота.]

Спеченные образцы можно получить также из MoO₂, полученного восстановлением MoO₃ водородом.

Спеченный оксид темно-фиолетового цвета. Темно-синяя окраска на поверхности образцов указывает на окисление MoO₂ до Mo₂O₅. Окисленный слой снимают наждачной бумагой.

Оксид молибдена(V)



Берут 7,197 г MoO₃ и 0,959 г Mo, смешивают в ступке, перетирают приготовленную смесь и после прессования гомогенной массы образцы в виде таблеток обжигают при 1200—1250° С в течение 3—4 ч в атмосфере обескислороженного аргона или азота. Перед обжигом образцы выдерживают 3—4 ч при 550—600° С в трубчатой печи для того, чтобы прошло восстановление легколетучего оксида молибдена(VI).

Оксид Mo₂O₅ темно-синего цвета.

Оксиды вольфрама(IV) и (VI)

Оксид WO₂ в спеченном состоянии получают спеканием WO₂, полученного восстановлением WO₃ водородом, либо на основе реакции



Смесь 23,185 г WO₃ и 9,193 г порошкообразного вольфрама тщательно смешивают и перетирают в ступке, а затем обжигают при 1200—1250° С в течение 3—4 ч в атмосфере обескислороженного аргона или азота. Спеченный WO₂ — коричневого цвета.

Для получения WO_3 в спеченном состоянии спеченный WO_2 вновь перетирают и прессуют в виде таблеток. Затем путем обжига в течение 3—4 ч на воздухе спрессованных таблеток получают при 1200—1250° С образцы WO_3 в спеченном состоянии. Иногда образцы имеют голубоватый оттенок. Это указывает на примесь W_2O_5 , который образуется в результате действия восстановителей (аммиак, диоксид серы, пыль), имеющихся в незначительном количестве в воздухе. В этом случае обжиг лучше вести в слабом токе кислорода, что предупреждает частичное отщепление кислорода от WO_3 .

Спеченные образцы WO_3 имеют светло-желтый цвет (часто с незначительным зеленоватым оттенком).

Оксид свинца(II)



Помещают 10 г оксалата свинца(II) в фарфоровую ступку и тщательно измельчают. Растертую соль кладут в тигель и прокаливают в муфеле при 600° С. Затем снова готовят из полученного вещества тонкоизмельченный порошок, который смачивают спиртом и прессуют под давлением 1000 кгс/см².

Спеченный оксид свинца(II) получают обжигом спрессованных образцов при 870—875° С в течение 2—3 ч. При 888° С он плавится.

Исходным веществом может служить любой оксид свинца, прокаленный при 500—600° С.

Известно, что PbO имеет узкую температурную границу спекания. При снижении температуры ниже 870° С образцы получаются пористыми и непрочными.

Оксид меди(I)

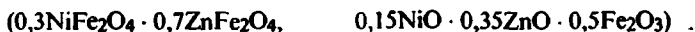


Оксид меди(II), полученный из гидроксида меди(II) при 200—250° С, смешивают с порошкообразной медью, полученной восстановлением оксида меди(II) водородом при 350—400° С. Спрессованные образцы обжигают при 1000—1100° С в атмосфере азота или аргона в течение 1—2 ч.

Использовать оксид меди(II), имеющийся в продаже, для получения Cu_2O указанным способом не рекомендуется, так как он часто содержит кислорода меньше теоретически рассчитанного количества.

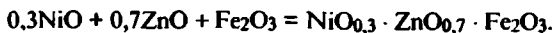
Продукт имеет красный цвет.

Никелево-цинковый феррит



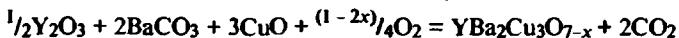
Указанный феррит должен содержать [% (мол.)]: NiO — 15, ZnO — 35, Fe_2O_3 — 50.

Для приготовления шихты с указанным соотношением компонентов берут смесь указанных оксидов либо соответствующее количество солей:



Смесь 11 г NiO, 28,5 г ZnO и 60,5 г Fe₂O₃ помещают в фарфоровую ступку и тщательно растирают в течение 2—3 ч. Тигель с растертой смесью ставят в муфельную печь и нагревают в течение 5 ч при 900° С. Полученный продукт медленно охлаждают до комнатной температуры, еще раз измельчают (растиранием), смачивают спиртом, формируя однородную массу. Затем прессуют для спекания. Образец сначала предварительно отжигают в течение 2—3 ч при 950° С, а затем спекают при 1200° С в течение 4 ч.

Синтез высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП)



Для получения сверхпроводника берут 11,29 г Y₂O₃, 39,47 г BaCO₃ и 23,86 г CuO. Смесь тщательно растирают пестиком в фарфоровой ступке. В предлагаемой методике необходим контроль за исходной стехиометрией ионов металлов. Их соотношение должно быть 1 (Y) : 2 (Ba) : 3 (Cu). Реакционную смесь перемешивают с гексаном и ацетоном в течение 5—10 мин. Массу, высушенную на воздухе, переносят в платиновый тигель и прокалывают при 950° С в течение 12 ч при доступе воздуха.

После прокалывания продукты вновь перетирают и опять нагревают в течение 12 ч. Реакционную смесь охлаждают в муфельной печи до 400° С и выдерживают в течение 8 ч. После этого муфель охлаждают. Порошкообразная смесь может быть сформована в таблетку. Для этого шихту смешивают с ацетоном при давлении 1000 кг/см² с помощью пуансона и матрицы, формуя таблетки нужной конфигурации. Полученные препараты вновь отжигают при 400—500° С в муфельной печи при свободной азрации реакционной системы.

ПЕРОКСИДЫ И ПЕРОКСОСОЛИ

4.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И ОБЩИЕ СВОЙСТВА

Для неорганической химии и теории химической связи пероксиды и пероксосоли представляют самостоятельный интерес. В химической литературе в последнее десятилетие появилось значительное число работ, посвященных усовершенствованию способов синтеза таких соединений, практическое использование которых непрерывно расширяется.

Пероксидные соединения содержат в молекуле непосредственно связанные между собой атомы кислорода. Различают неорганические и органические пероксидные соединения. Здесь будут рассмотрены только неорганические пероксидные соединения.

Неорганические пероксидные соединения подразделяются на простые — это соединения щелочных, щелочноземельных и переходных металлов, содержащие анионы O_2^{2-} ; супероксиды (например, NaO_2 , KO_2) — соединения щелочных металлов, содержащие анионы O_2^- ; озониды (их образуют только наиболее активные щелочные металлы K, Rb, Cs, хотя получен также и NaO_3) — соединения щелочных металлов и аммония, содержащие анионы O_3^- ; гидропероксиды (важнейший представитель — пероксид водорода), содержащие ион HO_2^- (напомним, что ионы O_2^- и O_3^- можно рассматривать как молекулы O_2 и O_3 , присоединившие электрон, который занимает разрыхляющую орбиталь) и комплексные, из которых наиболее важны пероксокислоты и их соли.

Пероксиды — соединения, содержащие группу —O—O—, где степень окисления кислорода -1 . В диамагнитном ионе O_2^{2-} , входящем в пероксиды, $d(O—O) = 150$ пм. В нейтральной молекуле O_2 $d(O—O) = 121$ пм. Пероксиды щелочных металлов являются сильными окислителями. Горючие вещества (алюминиевый порошок, древесные опилки и другие органические соединения), будучи смешанными с Na_2O_2 , дают яркую вспышку при поджигании. Пероксиды являются солями пероксида водорода H_2O_2 .

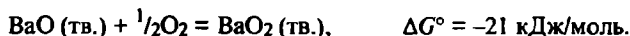
При нагревании простые неорганические пероксидные соединения разлагаются с образованием кислорода. Известно, что соединения щелочных металлов активно взаимодействуют с CO_2 и влагой воздуха, поэтому их хранят в герметически закрытой таре. Более того, многие

неорганические пероксидные соединения взрывоопасны и способны вызывать воспламенение органических соединений.

4.2. ОБЩАЯ МЕТОДИКА

Пероксиды щелочных (например, Li_2O_2) и щелочноземельных металлов (BeO_2 неизвестен; стабильность MO_2 уменьшается от BaO_2 к MgO_2) обычно получают действием концентрированного H_2O_2 на оксиды и гидроксиды. Так, при действии H_2O_2 на MgO получают $\text{MgO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ — белый, растворимый в воде порошок.

Некоторые пероксиды (например, BaO_2) можно получить нагреванием оксидов (BaO) в присутствии кислорода:



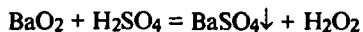
Поскольку для этого процесса $\Delta S < 0$ $\Delta S^\circ = -105 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$, то лишь при сравнительно невысоких (до $\sim 600^\circ \text{C}$) температурах реакция протекает с образованием BaO_2 (при $\sim 800^\circ \text{C}$ она интенсивно идет влево).

Пероксид водорода H_2O_2 можно получить в результате разнообразных реакций (см. индивидуальную методику).

Пероксиды переходных металлов обычно получают при низких температурах в пределах $-30 \div -60^\circ \text{C}$, так как они очень неустойчивы. Синтез осуществляют путем смешивания спиртовых или других неводных растворов солей и пероксидов. При этом подбирают такие растворители, которые не замерзают в этих условиях. Полученные осадки затем фильтруют и промывают чистыми растворителями.

4.3. ПОЛУЧЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ

Пероксид водорода



Разбавленные растворы пероксида водорода получают в лабораториях кислотным расщеплением пероксидов металлов, а в промышленности — электролитическим методом.

К 50 мл разбавленной серной кислоты (1 : 5 или 1 : 6) небольшими порциями при непрерывном помешивании и охлаждении прибавляют тщательно растертый и увлажненный пероксид бария (до 5 г). Температура раствора не должна подниматься выше $30\text{—}40^\circ \text{C}$. Для определения окончания реакции из раствора берут пробу и испытывают ее на присутствие ионов SO_4^{2-} раствором хлорида бария. После окончания разложения в растворе не должно быть также и катионов бария.

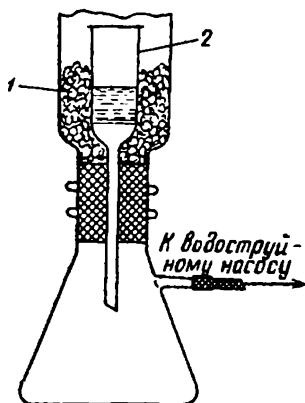


Рис. 4.1. Прибор для фильтрования при низких температурах:

1 — охлаждающая смесь; 2 — воронка с пористым фильтром

Избыток ионов бария создает щелочную среду, что приводит к быстрому разложению пероксида водорода.

Затем раствор отфильтровывают через плотный фильтр на воронке Бюхнера, установленной в колбе Бунзена, подключенной к водоструйному насосу (рис. 4.1). Поскольку сульфат бария забивает фильтр, раствор сначала отстаивают, а затем осторожно декантируют на фильтр.

Чистый пероксид водорода. Исходным веществом служит 30%-й пероксид водорода (пергидроль). Его перегоняют при давлении 16—22 мм рт. ст. в обычном стеклянном перегонном аппарате (на шлифах) с дистилляционной колонкой. Нагревают перегонную колбу на водяной бане при 45—50° С и отгоняют примерно 75% взятой жидкости. В приемник перегоняется вода и некоторое количество H_2O_2 ; в перегонной колбе остается 85—90%-й пероксид водорода.

Стопроцентный пероксид водорода получают вымораживанием. Для этого концентрированный раствор пероксида водорода переливают в широкую пробирку (она изнутри должна быть покрыта парафином или церезином), заполняя ее жидкостью наполовину. Затем пробирку охлаждают до -35° С. Кристаллизация пероксида водорода идет медленно, и желательна внесение затравки. Ее готовят вымораживанием 0,5—1 мл концентрированного пероксида водорода жидким воздухом. После внесения затравки из раствора выпадают бесцветные игольчатые кристаллы.

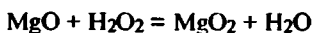
Содержимое пробирки переносят в предварительно охлажденную до -30° С двойную пробирку для центрифугирования и быстро центрифугируют. Внутренняя пробирка имеет отверстия, через которые маточный раствор стекает во внешнюю пробирку. Полученный таким образом пероксид водорода содержит незначительное количество воды. Для получения 100%-го пероксида водорода его снова вымораживают, как описано выше, и еще раз центрифугируют.

Стопроцентный пероксид водорода хранят на холоду в парафинированных закрытых сосудах. Безводный H_2O_2 — вязкая жидкость, $T_{пл} = -0,43^\circ C$, $T_{кип} = 150^\circ C$. Высокая вязкость чистого H_2O_2 обусловлена развитой системой водородных связей.

На практике обычно используют 30%-й водный раствор H_2O_2 , называемый пергидролем. Он легко разлагается: $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$.

Разложение становится очень бурным при попадании в H_2O_2 многих веществ, катализирующих эту реакцию (MnO_2 , высокодисперсные Pt, Ag, а также многие ионы d -элементов: Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} и др.). Каталитическое действие последних проявляется при ничтожных концентрациях.

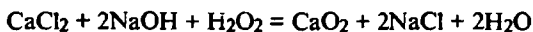
Пероксид магния



Взбалтывают 2 г оксида магния в 100 мл воды и к взвеси добавляют 80 мл пергидроля. Осадок отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой и высушивают при 60–70° С и давлении 10 мм рт. ст.

Продукт представляет собой белый порошок; содержит 60–70% чистого пероксида магния. $T_{\text{разл}} = 350^\circ \text{C}$.

Пероксид кальция



При взаимодействии водного раствора гидроксида кальция с пероксидом водорода образуются различные пероксиды: $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CaO_2 . Каждый из них получается в определенных условиях.

Для получения $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ растворяют 11 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 5 мл воды, медленно (при взбалтывании) прибавляют 50 мл 30%-го пероксида водорода и 7 мл 25%-го аммиака в 100 мл воды.

При нагревании до 130° С октагидрат оксида кальция постепенно переходит в безводный пероксид. Под действием CO_2 пероксид кальция постепенно превращается в карбонат, поэтому его нужно хранить в плотно закрытой склянке. $T_{\text{разл}} = 380^\circ \text{C}$.

Пероксид бария



Исходным веществом служит очень чистый оксид бария, который получают при термическом разложении 10 г BaCO_3 в вакууме. Сначала нагревают при 950° С для отщепления основного количества CO_2 , а затем остаток — при 1100–1150° С. При работе по этой методике удается избежать сплавления продукта реакции. Оксид бария не должен содержать BaCO_3 .

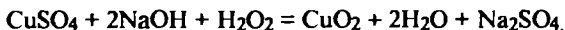
Оксид бария помещают в фарфоровую трубку, пропускают через нее слабый ток воздуха, который предварительно очищают от CO_2 пропусканием через твердую щелочь, и нагревают трубку до 500–600° С. Необходимый ток воздуха создают с помощью водоструйного насоса. Воздух должен быть несколько влажным. Для этого между трубкой и колонкой помещают промывную склянку с водой. Образуется безводный BaO_2 белого цвета.

При получении пероксида из растворов образуется октагидрат

пероксида бария $\text{BaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Для этого к насыщенному раствору $\text{Ba}(\text{OH})_2$, отделенному от BaCO_3 фильтрованием и охлажденному ледяной водой, прибавляют по каплям при перемешивании 30%-й раствор пероксида водорода. Выпавшие блестящие чешуйки отфильтровывают через стеклянный фильтр, отсасывают, промывают ледяной водой, спиртом, эфиром и сушат в эксикаторе над прокаленным хлоридом кальция.

Хранить кристаллы пероксида бария нужно в закрытых склянках, так как под действием CO_2 он переходит в карбонат. $T_{\text{разл}} = 840^\circ \text{C}$.

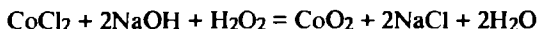
Пероксид меди



К 5 мл 30%-го пероксида водорода в широкой пробирке приливают 6—8 капель 2 М NaOH и охлаждают; температура смеси должна быть $-5 \div -10^\circ \text{C}$. Затем в раствор приливают при перемешивании 2,5 мл охлажденного до 0°C насыщенного при этой температуре раствора медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). В эту смесь тут же вливают 40 мл 96%-го этанола, предварительно охлажденного до -10°C . Образовавшиеся кристаллы отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр, охлаждаемый снаружи смесью льда и хлорида натрия, и промывают два раза спиртом (см. рис. 4).

Полученное соединение CuO_2 иногда содержит несколько заниженное количество кислорода. Пероксид меди коричневого цвета; на воздухе неустойчив и разлагается в течение нескольких часов. $T_{\text{разл}} > 100^\circ \text{C}$.

Пероксид кобальта



К раствору 1,2—1,3 г хлорида кобальта(II) в 20 мл 96%-го спирта прибавляют 10 мл пергидроля. Растворы предварительно охлаждают сухим льдом приблизительно до -30°C . К смеси при энергичном перемешивании небольшими порциями прибавляют 5—6 мл 15%-го NaOH . Затем температуру смеси постепенно повышают до выпадения из раствора осадка зеленого цвета. Осадок отфильтровывают и промывают спиртом или ацетоном, охлажденным льдом.

Пероксид кобальта CoO_2 — зеленого цвета. При комнатной температуре медленно разлагается с выделением кислорода. При нагревании разложение ускоряется. Хранить в холодильнике в запаянных сосудах.

Пероксид серебра



К 2—3%-му раствору нитрата серебра добавляют в избытке перманганат калия, а затем гидроксид калия. Осадок отсасывают на воронке с

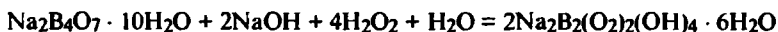
пористой стеклянной пластинкой, промывают ледяной водой до исчезновения окраски в промывных водах и сушат при 40—50° С в течение 2 ч. Получаемый пероксид серебра содержит до 40% оксида Ag₂O.

Пероксид серебра — порошок серо-черного цвета; на воздухе относительно устойчив.

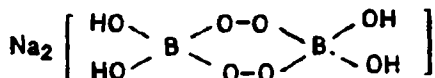
Изучение строения Ag₂O₂ показало, что в действительности в состав этого соединения входит одно- и трехвалентное серебро, т. е. правильнее формулу писать в виде Ag⁺Ag³⁺O₂. T_{разл} ≥ 100° С.

4.4. ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОКСИДНЫХ СОЛЕЙ

Пероксоборат натрия



Имеет структуру



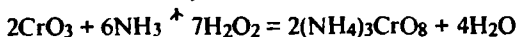
Растворяют 38,1 г буры и 8 г едкого натра в 40 г воды в колбе вместимостью 250 мл и приливают раствор 45 мл пергидроля в 225 г воды. Через некоторое время из раствора начинает выпадать кристаллический пероксоборат. Осадок отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой, промывают холодной водой, спиртом, эфиром и высушивают на воздухе. Пероксоборат натрия часто образует пересыщенные растворы и выпадает в осадок лишь через несколько часов.

Кристаллизуется в виде прозрачных моноклинных призм. Стойкость в сухом состоянии исключительная: в открытых сосудах при обычных условиях в течение года разлагается лишь 0,1% вещества. T_{разл} ≈ 120° С.

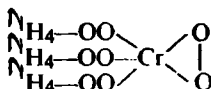
В воде плохо растворим. Водные растворы начинают разлагаться уже при 50—60° С и бурно ~ при 100° С.

Идентификация соединения производится по ИК-подосе поглощения валентного колебания связи —O—O— 850—900 см⁻¹.

Тетрапероксохромат аммония



Имеет структуру



Готовят смесь 75 мл воды, 50 мл 25%-го раствора аммиака и 25 мл 50%-го раствора CrO_3 . Смесь охлаждают до выделения кристаллов льда. Затем по каплям при перемешивании добавляют 25 мл 30%-го раствора пероксида водорода. При этом следят за тем, чтобы температура смеси не превышала 0°C , что достигается при наличии кристаллов льда. Раствор принимает сначала красный цвет, а затем становится темно-коричневым. Через 1—2 ч выпадают кристаллы соли, которую отделяют от маточного раствора сначала декантацией, а затем фильтрованием (см. рис. 4.1).

Красные кристаллы аммонийной соли хранят в холодильнике. При температуре $150\text{—}170^\circ \text{C}$ происходит разложение солей до образования Cr_2O_3 и N_2 . В водных растворах идет разложение с выделением кислорода. В кислотных средах протекает реакция $2\text{CrO}_8^{3-} + 12\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}_2$, а в щелочных $4\text{CrO}_8^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- + 7\text{O}_2$.

Идентификация осуществляется по ИК-спектрам, отнесенным к валентным колебаниям связи O—O (870 см^{-1}), или по оптическим спектрам. В видимой области наблюдается полоса поглощения при $18\ 000\text{—}20\ 000 \text{ см}^{-1}$ (500 нм).

Тетрапероксохромат калия



Смешивают 100 мл H_2O , 50 мл 25%-го раствора гидроксида калия и 25 мл 50%-го раствора триоксида хрома. Смесь охлаждают до выделения небольшого количества кристаллов льда. Затем к смеси при взбалтывании добавляют по каплям 30 мл пергидроля. Смесь не должна нагреваться выше 0°C . Выпавшие красные кристаллы K_3CrO_8 отсасывают на стеклянном фильтре (см. рис. 4.1), промывают спиртом до обесцвечивания промывных вод, а затем эфиром и высушивают на воздухе.

Тетрапероксохромат калия — красный кристаллический осадок, устойчивый на воздухе в течение нескольких месяцев. Разлагается со взрывом лишь выше 170°C . В водном растворе тетрапероксохромат неустойчив и быстро разлагается с выделением O_2 и образованием CrO_2 .

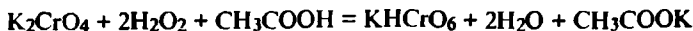
Реакция термического разложения идет по уравнению



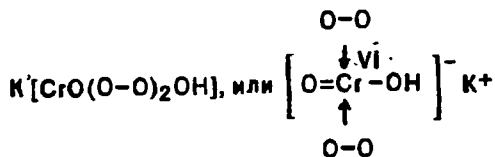
Идентификация соли осуществляется по ИК-спектрам: характеристические полосы при 975 , 875 и 675 см^{-1} .

Для раствора тетрапероксохромата калия в 1 M растворе KOH в видимой области наблюдается полоса $16\ 900 \text{ см}^{-1}$ (521 нм).

Гидрооксодипероксохромат калия



Имеет структуру



В колбу вместимостью 250 мл к 10 мл охлажденного раствора хромата калия добавляют 3 мл 10%-го раствора уксусной кислоты. Смесь охлаждают сухим льдом и добавляют по каплям 5 мл 40%-го раствора пероксида водорода, предварительно охлажденного до 0° С. При этом раствор энергично перемешивают и охлаждают сухим льдом, не допуская образования твердой фазы.

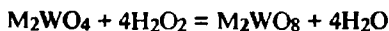
Полученную реакцию смесь, окрашенную в кирпично-фиолетовый цвет, оставляют на сухом льду на 15—20 мин, затем прибавляют 100 мл этанола, охлажденного сухим льдом.

Через 30—40 мин из раствора постепенно выпадают темно-коричневый кристаллический осадок состава $KHCrO_6$. Его быстро отсасывают на воронке с пористым стеклянным фильтром, охлаждая воронку сухим льдом (см. рис. 4.1), и промывают небольшими порциями охлажденного этанола. **Внимание!** Фиолетовые пероксохроматы нестойки и **взрываются**. Время их хранения при комнатной температуре не превышает 6 ч. При хранении $KHCrO_6$ постепенно разлагается и превращается в хромат калия.

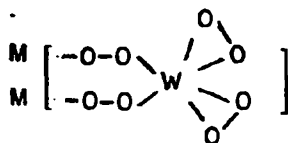
Хранить пероксохромат калия нужно в пробирках, неплотно закрытых бумагой или ватой. При низких температурах эти вещества относительно устойчивы (хранить в холодильнике!).

Идентифицируют по ИК-спектрам по полосам поглощения 876, 924 и 984 cm^{-1} . Спектр поглощения в видимой области водного раствора имеет пик при 531 мкм.

Тетрапероксовольфраматы натрия и калия



Имеют структуру

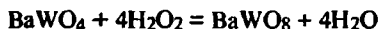
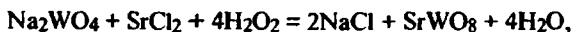


К 10 мл насыщенного раствора соответствующего вольфрамата и 10 мл гидроксида натрия (или калия), охлажденных до -2° С, прилива-

ют 15 мл 30%-го пероксида водорода. (Исходные вещества берутся в соотношении $\text{Na}_2\text{WO}_4 : \text{NaOH} = 1 : 1,5$, $\text{K}_2\text{WO}_4 : \text{KOH} = 1 : 3$, а пероксид водорода — в небольшом избытке.) Из образующегося желтого раствора добавлением этанола, охлажденного до $-10 \div -12^\circ \text{C}$, получают желтую густую массу, которая при растирании под этанолом превращается в желтый порошок. Реакционную смесь фильтруют под вакуумом (см. рис. 4.1) на воронке Бюхнера, охлаждаемой смесью льда и хлорида натрия, промывают этанолом и эфиром и переносят в охлажденный бюкс. При -10°C тетрапероксовольфраматы могут сохраняться относительно долгое время. Начинают разлагаться при $60\text{—}70^\circ \text{C}$. Состав сухих солей близок к $\text{M}_2\text{WO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Идентификацию желтых кристаллов осуществляют по ИК-спектрам: Na_2WO_8 — 820 см^{-1} , K_2WO_8 — 840 см^{-1} .

Тетрапероксовольфраматы стронция и бария



К 20 мл охлажденного льдом с солью до -20°C 30%-го раствора пероксида водорода небольшими порциями добавляют 10 мл насыщенного раствора вольфрамата натрия и 10 мл насыщенного раствора хлорида стронция. Затем осадок высаливают прибавлением 15 мл охлажденных этанола или ацетона. Светло-желтый осадок отделяют от маточного раствора фильтрованием (см. рис. 4.1), промывают охлажденным этанолом и сушат над оксидом фосфора(V) P_4O_{10} .

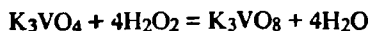
Пероксовольфраматы бария получают обработкой 5 г тонкодисперсного вольфрамата бария BaWO_4 30%-м раствором пероксида водорода. выпадающие желтые ромбические кристаллы $\text{BaWO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ фильтруют на воронке Бюхнера и промывают охлажденным спиртом.

Соединения $\text{SrWO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{BaWO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ изучены плохо и могут служить объектом для исследования структуры и химической связи. Нестабильны при $T > 50^\circ \text{C}$. Выше 100°C взрываются:

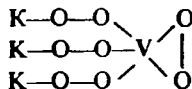


Идентифицируют по ИК-спектрам по полосе $850\text{—}890 \text{ см}^{-1}$.

Тетрапероксованадат калия



Имеет структуру



Растворяют 2 г ортованадата калия в 15 мл 18 н. пероксида водорода при -10°C (охлаждают смесью льда и хлорида натрия). В другом сосуде, охлаждаемом той же смесью, к 10 мл 18 н. H_2O_2 добавляют по частям 6 г гидроксида калия. Второй раствор медленно (по каплям!) добавляют к раствору ортованадата калия до появления темно-синей окраски. Затем спиртом высаливают осадок и отфильтровывают его на стеклянном фильтре (см. рис. 4.1).

Сине-фиолетовые кристаллы устойчивы при 0°C . Идентифицируют по ИК-спектрам по интенсивной полосе 845 см^{-1} , отнесенной к валентным колебаниям —O—O— .

ГЛАВА 5

ГИДРОКСИДЫ И ГИДРОКСОСОЛИ МЕТАЛЛОВ

5.1. ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Получение гидроксидов осаждением их из солей в щелочной среде является наиболее распространенным методом. Таким методом получают гидроксиды Cu, Ag, Au, Be, Mg, Zn, Cd, щелочноземельных металлов, металлов III группы, Sn, Pb, Sb, Cr, Mn, Re, Fe, Co, Ni и некоторых платиновых металлов.

Осаждение каждого гидроксида начинается при определенном значении pH среды (табл. 5.1). В большинстве случаев вначале осаждаются основные соли, которые часто имеют переменный состав. Для предотвращения образования основных солей в водные растворы исходных реагентов добавляют спирт. При увеличении щелочности среды основные соли переходят в гидроксиды. Гидроксиды из сильноразбавленных растворов выделяются в аморфной труднофильтруемой форме, а иногда образуются в виде коллоидных растворов и содержат в своем составе значительное количество адсорбированной воды. Через некоторое время аморфная форма переходит в кристаллическую. Повышение температуры и концентрации ускоряют этот переход. Для осаждения гидроксидов применяют растворы щелочей, аммиака, карбонатов (натрия или калия).

Выбор оптимальных условий осаждения гидроксидов может быть осуществлен на основе анализа различных равновесий на границе

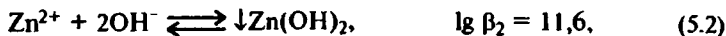
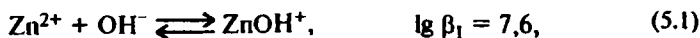
Таблица 5.1. Значения рН осаждения и растворения гидроксидов металлов (ориентировочные значения с учетом образования гидрокомплексов)

Гидроксид	рН			
	начала осаждения при исходной концентрации осаждаемого иона		практически полного осаждения (остаточная концентрация меньше 10^{-5} М)	начала растворения осадка (осаждение перестает быть полным)
	1 М	0,01 М		
Sn(OH) ₄	0	0,5	1	13
TiO(OH) ₂	0	0,5	2,0	—
Sb(OH) ₃	0,2	0,9	1,9	6,9
Sn(OH) ₂	0,9	2,1	4,7	10,0
HgO	1,3	2,4	5,0	11,5
Fe(OH) ₃	1,5	2,3	4,1	14,0
ZrO(OH) ₂	1,7	2,7	4,2	—
Ga(OH) ₃	1,7	2,4	3,6	5,6
In(OH) ₃	2,9	3,6	4,6	11,0
Al(OH) ₃	3,3	4,0	5,2	7,8
Cr(OH) ₃	4,0	4,7	6,8	9,4
Cu(OH) ₂	4,2	6,2	7,1	14,0
Be(OH) ₂	5,2	6,2	8,8	13,5
Zn(OH) ₂	5,4	6,4	8,0	10,5
Ag ₂ O	6,2	8,2	11,2	12,7
Pb(OH) ₂	6,4	7,4	9,0	10,5
Fe(OH) ₂	6,5	7,5	9,7	13,5
Co(OH) ₂	6,6	7,6	9,2	14,1
Ni(OH) ₂	6,7	7,7	9,5	13,2
Cd(OH) ₂	7,2	8,2	9,7	13,7
Mn(OH) ₂	7,8	8,8	10,4	14,0
Mg(OH) ₂	9,4	10,4	12,4	—

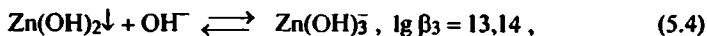
между твердой фазой и раствором при различных рН. Рассмотрим такой анализ на примере гидроксида цинка.

Между свободными ионами металла и твердой фазой гидроксида протекают следующие равновесные процессы:

в кислой среде



в щелочной среде



Оптимальные условия синтеза $\text{Zn}(\text{OH})_2$ будут соответствовать таким значениям pH осаждения ионов Zn^{2+} , при которых достигается минимальная растворимость гидроксида в виде формы $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Расчет концентраций гидроксид-ионов, обеспечивающих минимальное значение $\alpha[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ (доли растворимого комплекса), основан на использовании зависимости доли $\alpha[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ от $[\text{OH}^-]$.

С учетом констант равновесий (5.1) — (5.5), используя уравнение материального баланса

$$c_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{ZnOH}^+] + [\text{Zn}(\text{OH})_2] + [\text{Zn}(\text{OH})_3^-] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}], \quad (5.6)$$

можно получить аналитическую зависимость $\alpha[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ от $[\text{OH}^-]$:

$$\alpha[\text{Zn}(\text{OH})_2] = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_2]}{c_{\text{Zn}}} = \frac{\beta_2[\text{OH}^-]^2}{1 + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3 + \beta_4[\text{OH}^-]^4}. \quad (5.7)$$

Продифференцировав уравнение (5.7) по концентрации $[\text{OH}^-]$ и приравняв результат к нулю, найдем

$$f(\alpha_{\text{Zn}(\text{OH})_2}) = 2 + 2,5 \cdot 10^7[\text{OH}^-] - 1,38 \cdot 10^{13}[\text{OH}^-]^3 - 2 \cdot (4,5 \cdot 10^{14}) \cdot [\text{OH}^-]^4. \quad (5.8)$$

Решив это уравнение методом Ньютона, получим, что максимальное значение $\alpha[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ соответствует $\text{pOH} \approx 3$ или $\text{pH} = 14 - \text{pOH} \approx 11$. Этому значению pH соответствует также минимальная растворимость гидроксида, которая описывается уравнением

$$S_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = K_s \left\{ \frac{\beta_1}{[\text{OH}^-]^2} + \frac{\beta_2}{[\text{OH}^-]} + 1 + \beta_3[\text{OH}^-] + \beta_4[\text{OH}^-]^2 \right\}, \quad (5.9)$$

где K_s — произведение растворимости $\text{Zn}(\text{OH})_2$; β_i — константы устойчивости комплексов вида $[\text{Zn}(\text{OH})_n]^{(2-n)}$

Исходя из свойств функции (5.9), можно также найти приближенно величину $[\text{OH}^-]$, при которой значение $\alpha[\text{Zn}(\text{OH})_2]$ будет максимально:

$$[\text{OH}^-]_{\text{макс}} = [\beta_1/\beta_3]^{1/2} = (2,5 \cdot 10^7/1,38 \cdot 10^{13})^{1/2} = 1,34 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.} \quad (5.10)$$

В этом случае величина $\text{pH} = 14 - \lg(1,34 \cdot 10^{-3}) = 14 - 2,87 = 11,13$. На рис. 5.1 дан график зависимости логарифма растворимости

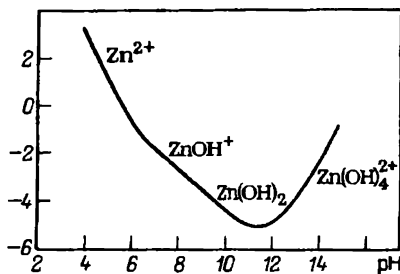


Рис. 5.1. Расчетная кривая зависимости растворимости $\lg S \text{Zn(OH)}_2$ от pH раствора

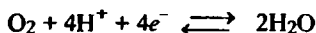
гидроксида от pH, описываемой уравнением (5.9). Из рисунка следует, что получать Zn(OH)_2 можно из солей методом осаждения Zn^{2+} при добавлении щелочи, причем в ходе синтеза $\text{pH} = 10 \div 12$, т. е. необходимо контролировать концентрацию ионов водорода в ходе отбора проб фильтрата.

При препаративном синтезе величина pH контролируется с помощью стеклянного электрода, измеряющего $[\text{H}^+]$ в растворе при прилипании к соответствующей соли осадителя (NaOH, KOH, раствор аммиака).

Нередко, кроме расчетных методов, используют графические методы определения условий синтеза гидроксидов. Так, для выбора оптимальных условий получения гидроксидов металлов применяют диаграммы $E - \text{pH}$ (E — потенциал электрода), названные по имени изобретателя диаграммами Пурбе. Они могут служить основой при решении вопросов об устойчивости того или иного гидроксида металла и о возможности протекания реакции их окисления и восстановления, т. е. позволяют выбрать условия и осуществить направленный синтез.

Техника построения диаграммы подробно описана в книге *Гаррелс Р. М., Крайт Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия*/Пер. с англ.: Под ред. И. Д. Рябчикова. М.: Мир, 1968. 368 с.

В основу построения положены следующие принципы. Вначале определяются границы устойчивости молекул воды, принимая во внимание, что электродный потенциал, соответствующий окислительному пределу ее стабильности (при $p_{\text{O}_2} = 10^5 \text{ Па}$), для реакции вида



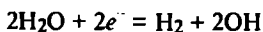
определяется соотношением

$$E = E^0 + \frac{0,0591}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^4}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

Если при 25°C $p_{\text{O}_2} = 10^5$ Па, то при активности воды, равной единице, уравнение упрощается и принимает вид

$$E = 1,23 - 0,0591 \text{ рН.}$$

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



определяется уравнением

$$E = 0,00 - 0,0591 \text{ рН.}$$

Линии, отражающие зависимость редокс-потенциалов E от рН, представлены на диаграмме $E - \text{рН}$ (рис. 5.2). По ординате отложен потенциал (мера стремления раствора к окислению или восстановлению), а по абсциссе — активность протонов, т. е. рН.

Из рис. 5.2 следует, что при $E > 1,23$ В в случае рН 0 вода окисляется до молекулы кислорода, а при $E < 0,00$ В происходит восстановление воды до водорода.

Аналогичным образом строятся линии, отражающие зависимости различных окислительно-восстановительных реакций, в которых принимают участие гидроксиды металлов различных степеней окисления.

В качестве примера рассмотрим области существования различных форм гидроксидов кобальта. На рис. 5.3 представлены поля существования как твердой, так и жидкой фаз в зависимости от рН и потенциала. Из этой диаграммы видно, что область существования ионов Co^{2+} и Co^{3+} в растворе ограничена линиями, отражающими протекание раз-

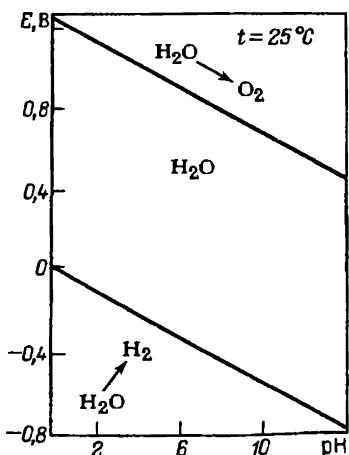


Рис. 5.2. Диаграмма $E - \text{рН}$ устойчивости воды

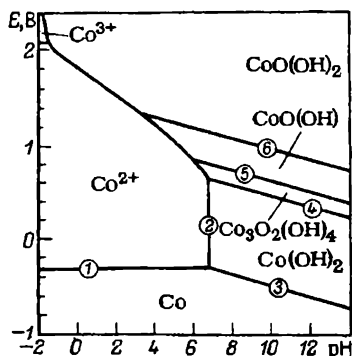
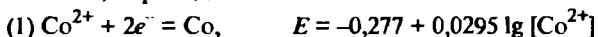
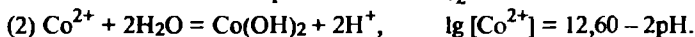


Рис. 5.3. Диаграмма $E - \text{рН}$ областей устойчивости разных гидроксидов кобальта

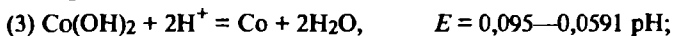
личных реакций, которые описаны приведенными ниже уравнениями (цифры на линиях соответствуют номерам реакций, рассмотренных ниже), в частности, перехода ионов Co^{2+} в металл:



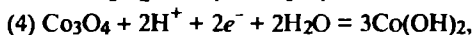
и перехода ионов Co^{2+} в гидроксид $\text{Co}(\text{OH})_2$:



Из анализа уравнения (2) следует, что для получения гидроксида $\text{Co}(\text{OH})_2$ нужно создать pH 7—14 в интервале потенциалов от $-0,4$ до $+0,6$ В. Чтобы создать такой потенциал, растворы щелочей и солей кобальта(II) нужно предварительно продувать благородным газом для удаления следов кислорода, либо необходимо добавлять соответствующие восстановители, создающие необходимые значения редокс-потенциалов. При $E > 0,6$ В будет идти образование не гидроксида кобальта(II), а соответственно осадка $\text{Co}_3\text{O}_2(\text{OH})_4$ или $\text{CoO}(\text{OH})$ в зависимости от величины потенциала. Область существования гидроксида кобальта(II) на диаграмме E — pH определяется уравнениями реакций: перехода гидроксида в металл

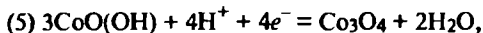


перехода гидроксида $\text{Co}_3\text{O}_2(\text{OH})_4 (\equiv \text{Co}_3\text{O}_4)$

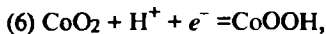


$$E = 0,993 - 0,0591 \text{ pH}.$$

При добавлении в раствор окислителей Br_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, при проведении продувки через систему кислорода гидроксид кобальта(II) переходит в $\text{CoO}(\text{OH})$ и даже в $\text{CoO}(\text{OH})_2 (\equiv \text{CoO}_2)$. Области существования $\text{CoO}(\text{OH})$ ограничены протеканием реакций



$$E = 1,018 - 0,0591 \text{ pH};$$



$$E = 1,477 - 0,0591 \text{ pH}.$$

Следовательно, из диаграммы мы можем определять условия получения $\text{CoO}(\text{OH})$ или $\text{CoO}(\text{OH})_2$. Аналогично можно подобрать условия существования других гидроксидов кобальта.

5.2. ОБЩАЯ МЕТОДИКА

Получение гидроксидов и основных солей, не окисляющихся в присутствии кислорода воздуха и не взаимодействующих с диоксидом углерода, не представляет особых затруднений. Работа сводится к подбору оптимальных параметров осаждения: концентраций соли, осадителя и

pH осаждения, а также нахождения условий эффективного отфильтровывания осадка, промывки его и высушивания.

От условий осаждения (природа соли и осадителя, концентрация растворов, последовательность прибавления реагентов, скорость смешивания реагентов, температура и pH) зависят состав и свойства образующихся гидроксидов, их структура, дисперсность, кристаллические параметры решеток, природа связей и др.

Структурные особенности в свою очередь определяют поведение гидроксидов в растворе (склонность к адсорбции, растворению, пептизации; скорость и механизм старения).

В качестве осадителей следует использовать растворы щелочей, свободные от карбонатов; для этого требуется специальное удаление CO_2 . В общем случае получение гидроксидов, свободных от карбонатов, представляет значительную трудность. Если карбонат металла, осаждаемого в виде гидроксида, практически нерастворим, приходится проводить осаждение щелочью (не содержащей карбонатов) в отсутствие диоксида углерода.

При осаждении гидроксиды прочно удерживают адсорбированные анионы кислот; для их удаления необходимо тщательно промывать осадок водой на воронке Бюхнера. Для получения чистого гидроксида по возможности исходят из соли, анион которой не склонен к образованию труднорастворимых основных солей (лучше нитраты или перхлораты). Известно, что гидроксиды тяжелых металлов реагируют со щелочами, поэтому осаждение при препаративном синтезе в большинстве случаев производят аммиаком.

Сушить гидроксиды следует в определенных температурных условиях, так как они нередко разлагаются при нагревании с отщеплением воды. Некоторые гидроксиды (например, гидроксиды Cu, Ag, Au и Al) отщепляют воду при хранении. Для предупреждения разложения их хранят в плотно закрытых склянках, где создается определенное давление водяных паров.

Известно, что $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и другие гидроксиды в присутствии кислорода воздуха или окисляются, или взаимодействуют с диоксидом углерода. В этом случае всю работу или часть ее необходимо проводить в вакууме либо в атмосфере индифферентных газов (азот, аргон) или водорода. Конструкция прибора, предложенная Пфейфером для осаждения и фильтрования в атмосфере индифферентных и очищенных от примесей газов, показана на рис. 5.4.

Для приготовления деаэрированных растворов в сосуды 1—3 наливают растворы солей металлов (1), щелочей (2) и промывных жидкостей (3). В течение 1—3 ч продувают инертный газ (азот, аргон, водород). Затем из сосудов 1 и 2 по каплям вводят соль и щелочь в трехгорлую реакционную колбу 4. При этом имеет значение порядок прибавления реагентов, так как изменение его приводит к образованию гидроксидов с разными свойствами.

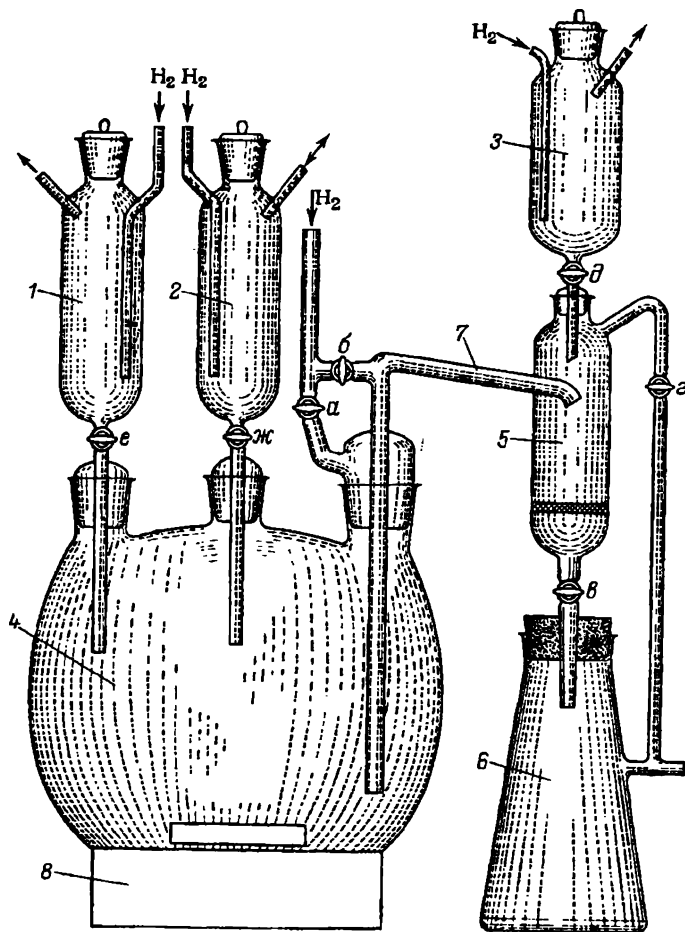
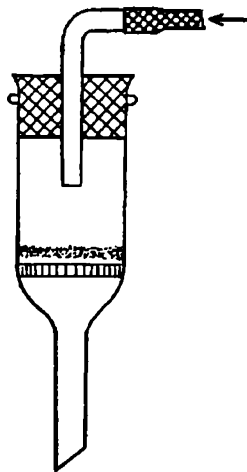


Рис. 5.4. Прибор для осаждения гидроксидов в инертной атмосфере. Пояснения в тексте

Реактор 4 также предварительно продувают индифферентным газом с помощью трубки 7, открыв краны *a* и *b*. Все остальные краны должны быть закрыты. Для улучшения продувки прибора необходимо сосуд Бунзена *б* подключить к водоструйному насосу.

Образующуюся в реакторе 4 суспензию гидроксида перемешивают в течение 1—2 ч магнитной мешалкой 8, а затем перекачивают на стеклянный фильтр 5 и там промывают жидкостью (спирт, ацетон и др.). При перемешивании гидроксида краны *б*, *д*, *z* должны быть закрыты, а краны *a* и *e* — открыты.

Рис. 5.5. Прибор для фильтрования и высушивания без доступа воздуха



Сушить препарат можно в этом же приборе. Для этого промывают препарат спиртом, ацетоном или эфиром и пропускают через воронку сухой газ так, чтобы он проходил через аппарат. Нередко препарат сушат в сушильном шкафу. Для этого нужно отделить воронку от прибора и закрыть ее заранее приготовленной пробкой с газотводной трубкой (рис. 5.5). Для работы в отсутствие воздуха можно использовать и другие приборы, более сложных конструкций.

Часто применяют более простую методику, по которой в отсутствие кислорода проводят только сушку препарата. Растворенную соль для уменьшения поверхности соприкосновения ее с воздухом наливают в цилиндр и при помешивании стеклянной палочкой туда же добавляют раствор щелочи, соды и другого осадителя. Выпавший осадок быстро отфильтровывают при отстаивании, применяя воронку цилиндрической формы. Заранее к ней подбирают пробку, с тем чтобы в конце фильтрования можно было в воронку пропускать газ, индифферентный по отношению к осадку (например, азот или аргон). Во время фильтрования следят за тем, чтобы над осадком все время были раствор или промывная жидкость. Все растворы готовят на свеженеперегнанной воде, которую (для вытеснения из нее следов диоксида углерода и кислорода) насыщают азотом, аргоном или водородом. По окончании промывания осадок быстро помещают в вакуум-эксикатор с серной кислотой, наполненный соответствующим газом, индифферентным по отношению к осадку. Затем в эксикаторе создают разрежение. Если осадок нужно сушить при нагревании, то воронку, продолжая пропускать через нее газ, помещают в сушильный шкаф.

5.3. МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ ГИДРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Идентификация гидроксидов основана на использовании различных физических методов анализа твердых фаз. Трудности возникают тогда, когда образуются рентгеноаморфные соединения, которые не удается идентифицировать на основе рентгенофазового анализа. Для гидроксидов с кристаллической структурой легко получить идентификационные параметры (межплоскостные расстояния), по которым можно установить состав образовавшегося соединения. Например, рентгенограмма γ -FeOOH (лепидокрокита) характеризуется наличием линий,

определяющихся следующими межплоскостными расстояниями: 0,627; 0,329; 0,2473; 0,1935 нм. По этим параметрам удается определить параметры элементарной ячейки, которая имеет изоморфную структуру бёмита со следующими характеристиками: $a = 0,306$ нм, $b = 1,251$ нм, $c = 0,387$ нм, $z = 2$, пространственная группа $C_{тст}$.

Важную информацию о природе синтезируемого соединения дают ИК-спектроскопия поглощения и термоанализ.

Изучение ИК-спектров гидроксидов металлов показало, что на поверхности твердой фазы находятся гидроксильные группы. Об этом свидетельствуют полосы поглощения в области $3500\text{—}3800\text{ см}^{-1}$, отнесенные к валентным колебаниям гидроксильных групп.

ИК-спектры широко используются для характеристики гидроксидов металлов. Как видно из рис. 5.6, гётит характеризуется полосами поглощения при 270, 400, 465, 610 см^{-1} . Кроме того, наблюдается поглощение в области $800, 900\text{ см}^{-1}$, характерное для OH^- в структуре $\alpha\text{-FeO(OH)}$. После прокаливания частоты поглощения в спектре меняются.

Гётит при 1000°C превращается в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который имеет 6 полос поглощения: 230, 339, 379, 470, 545, 630 см^{-1} . Для других гидроксидов наиболее интенсивные пики поглощения ($\nu_{\text{макс}}$), отнесенные к валентным колебаниям OH^- -групп, по которым можно идентифицировать гидроксиды, приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.2. Идентификационные параметры гидроксидов металлов

Гидроксид	Параметры решетки, нм			$\Gamma_{\text{макс}}$, °		ИК-спектр $\nu_{\text{макс}}$, OH^- , см^{-1}
	a	c	$0,1\ c/a\ (b)$	дегидратации	дегидроксилирования	
Mg(OH)_2	0,312	0,474	0,152	—	—	3597
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	0,864	0,972	$b = 0,507$	—	—	3311
Ca(OH)_2	0,358	0,490	0,136	—	—	3597
$\alpha\text{-CrOOH}$	0,298	1,340	0,449	—	350	1850
$\alpha\text{-Mn(OH)}_2$	0,334	0,468	0,140	—	160—210	—
MnOOH	0,888	0,570	$b = 0,524$	—	300—360	—
Fe(OH)_2	0,324	0,447	0,138	—	—	—
$\alpha\text{-FeOOH}$	0,460	0,302	$b = 0,996$	140	340	3049 или 3095
$\gamma\text{-FeOOH}$	0,387	0,306	$b = 1,253$	—	—	3125
$\beta\text{-Co(OH)}_2$	0,318	0,465	0,146	90	190	—
CoOOH	0,285	1,313	0,460	110	300—330	—
Ni(OH)_2	0,311	0,460	0,148	120	280—300	3584
NiO(OH)	—	—	—	70—100	210	—
Cu(OH)_2	0,295	0,526	$b = 1,058$	—	—	3580
$\epsilon\text{-Zn(OH)}_2$	0,517	0,493	$b = 0,855$	120	260	3086
$\beta\text{-Cd(OH)}_2$	0,347	0,464	0,135	120	300	3521

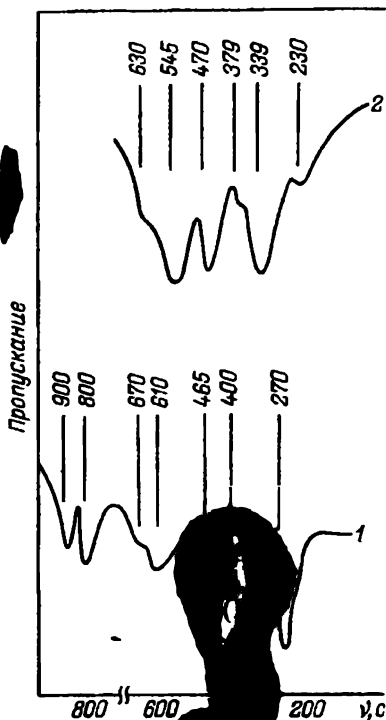


Рис. 5.6. ИК-спектры гётита $\alpha\text{-FeO(OH)}$ (1) и оксида железа(III) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2), полученного прокаливанием гётита при 1000°C

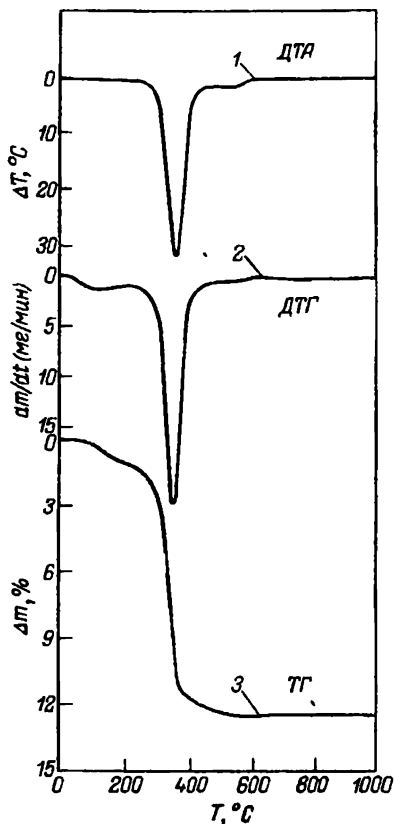


Рис. 5.7. Кривые термического анализа для гётита FeO(OH)

Одним из методов, позволяющих провести идентификацию аморфных гидроксидов металлов, является термический анализ. В этом методе анализируются пики, наблюдаемые на кривых изменения массы от температуры (термогравиметрия, ТГ), скорости потери массы от температуры (дифференциальная термогравиметрия, ДТГ) и теплового эффекта (дифференциальный термоанализ, ДТА). На рис. 5.7 представлены типовые кривые термоанализа гидроксида железа (FeO(OH) , гётит) при нагревании. Указаны положения пиков максимума потери массы воды. Температуры максимумов пиков служат надежным критерием природы химического соединения, и их можно использовать для идентификации твердой фазы в случае аморфного состояния вещества.

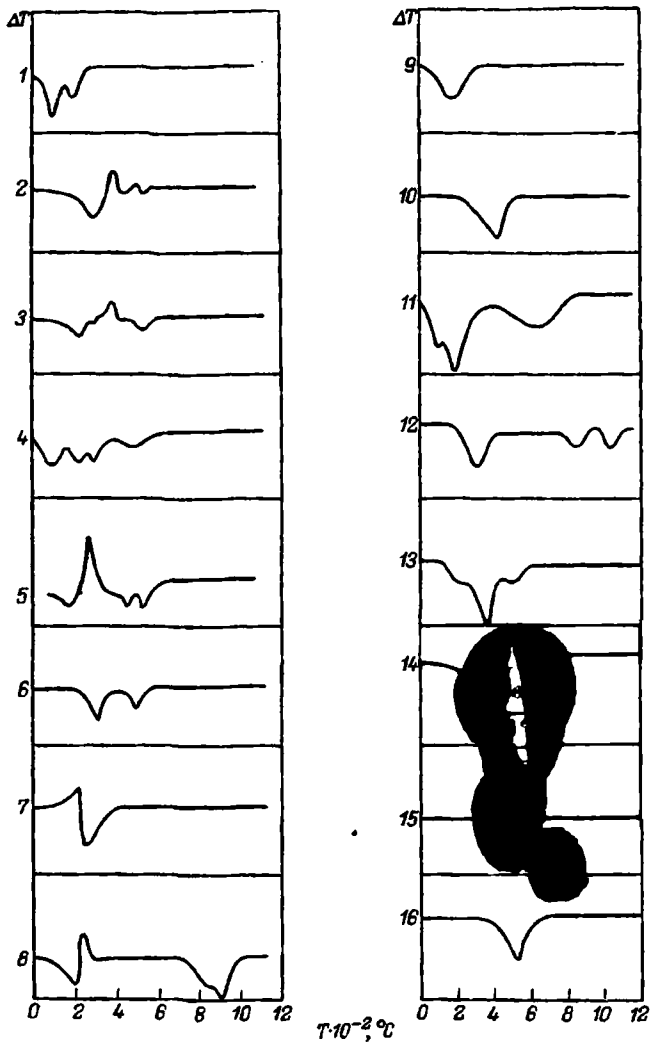


Рис. 5.8. Кривые термического анализа гидроксидов металлов, используемые для идентификации:

1 — свежесаженный аморфный $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 2 — лепидокрокит $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ природный; 3 — $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ синтетический; 4 — $\delta\text{-FeO}(\text{OH})$ синтетический; 5 — гидратированный магнетит $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; 6 — гётит $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$; 7 — $\text{Ni}(\text{OH})_2$ синтетический; 8 — $\text{Cu}(\text{OH})_2$; 9 — $\text{Zn}(\text{OH})_2$; 10 — $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 11 — $\text{Mn}(\text{OH})_2$; 12 — манганит $\text{MnO}(\text{OH})$; 13 — гиббсит $\text{Al}(\text{OH})_3$; 14 — байерит $\text{Al}(\text{OH})_3$; 15 — бёмит $\text{AlO}(\text{OH})$; 16 — диаспор $\text{AlO}(\text{OH})$

Каждый гидроксид имеет свой максимум поглощения на кривых ДТА и ДТГ (рис. 5.8).

Частные случаи идентификации гидроксидов будут приведены применительно к индивидуальным веществам в соответствующих разделах.

5.4. ПОЛУЧЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Гидроксиды железа(III)

Гидроксиды железа(III) по содержанию воды классифицируются на полугидраты, моногидраты и гидраты промежуточного состава. Твердо установлено только существование моногидрата $\text{FeO}(\text{OH})$. Известны четыре его формы: α , β , γ , δ . Существуют также гидратированные оксиды (например: гидрогётит, гидролепидокрокит). Установлено, что у гидратированных оксидов и гидроксидов характер связи избыточной воды является промежуточным между адсорбционной и химической.

Гётит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [или $\alpha\text{-HFeO}_2$, $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$] получают по уравнению



Искусственно гётит можно получить при медленном гидролизе солей Fe^{3+} , Fe^{2+} . Обычно используют осаждение из солей железа(III) [FeCl_3 или $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$], а также старение геля, осажденного едким натром из сульфата железа(III) при pH 12—13.

Раствор 8,1 г $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 20 мл воды вливают при перемешивании в 20 мл 6%-го раствора аммиака. Выпавший аморфный гидроксид промывают декантацией 4—5 раз по 80—100 мл воды. К оставшемуся гидроксиду железа(III) (с остатками воды) приливают примерно равный объем 4 М KOH , смесь перемешивают и нагревают в течение 2—2,5 ч на водяной бане до 60—70° С, продолжая время от времени перемешивать. При этом происходят дегидратация гидроксида железа(III) и образование светло-желтого оксигидроксида железа(III) $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$. Поскольку гидроксид калия с трудом отмывается, к смеси добавляют около 5—8 г хлорида аммония и после перемешивания смесь промывают декантацией горячей водой до удаления хлорид-ионов в промывных водах. Затем препарат отфильтровывают на воронке с отсасыванием и сушат в вакуум-эксикаторе или в эксикаторе над хлоридом кальция либо серной кислотой.

Гётит — кристаллы от темно-коричневого до черного цвета, имеют ромбическую решетку $a = 0,460$ нм, $b = 0,946$ нм, $c = 0,302$ нм. Может быть идентифицирован также по ИК-спектрам. Полосы 3049 и 3095 см^{-1} отвечают валентным колебаниям OH^- -групп, а полосы 885—990 и 797 см^{-1} — деформационным. Согласно кривым термоанализа

(рис. 5.8) следует, что температура дегидратации составляет 300—350° С, $d = 4,2 \text{ г/см}^3$.

Акагени́т $\beta\text{-FeO(OH)}$ получают по уравнениям

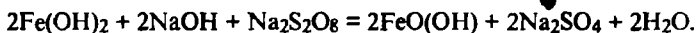
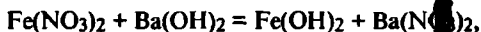


Растворяют 6 г $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 15 мл 0,1 М НСl. Полученный раствор приливают к раствору 8,4 г гексаметилентетрамина в 30 мл воды. При этом выпадает осадок гидроксида железа(II). К смеси прибавляют 1—2 г нитрата натрия, растворенного в 30 мл воды, и нагревают до 60° С. При этом происходит окисление железа, сопровождающееся выделением оксидов азота (под тягой!).

Полученную взвесь основательно взбалтывают и осадок промывают декантацией теплой водой до удаления хлорид-ионов. Затем осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и сушат при 60° С в сушильном шкафу.

Акагени́т $\beta\text{-FeO(OH)}$ оранжево-желтого цвета; на воздухе устойчив; при нагревании в пределах 250—400° С переходит в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Имеет тетрагональную решетку с параметрами объемно центрированной ячейки $a = 1,048 \text{ нм}$, $c = 0,302 \text{ нм}$, $c/a = 0,282$. Плотность $d = 4,3 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{разл}} = 90\text{—}250^\circ \text{ С}$.

Лепидокрокит $\gamma\text{-FeO(OH)}$ образуется по уравнениям



В лаборатории получают в основном окислением солей железа(II). В одном из методов предусматриваются осаждение из 30 мл 0,1 М раствора FeCl_2 0,1 М водной суспензией Ba(OH)_2 и медленное окисление кислородом воздуха (6 ч) при комнатной температуре. Другой метод — осаждение из щелочного раствора 5—10 г FeCl_3 при рН 1—4,6 с помощью 0,1 М KIO_3 и 0,1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, либо быстрое окисление пергидролем (10 мл) или 0,1 М персульфатом аммония.

Лепидокрокит — кристаллы от темно-красного до красновато-черного цвета, имеют ромбическую решетку $a = 0,386 \text{ нм}$, $b = 1,251 \text{ нм}$, $c = 0,307 \text{ нм}$. В ИК-спектрах наблюдаются полосы валентного 3125 см^{-1} и деформационного колебания — $1025, 887, 789 \text{ см}^{-1}$. Плотность $d = 4,09 \text{ г/см}^3$. Температура дегидратации 250—300° С.

Гидроксид железа(II) Fe(OH)_2 образуется по уравнению



Гидроксид железа(II) ввиду его особой чувствительности к кислороду следует получать при полном отсутствии воздуха. Кроме того, в присутствии CO_2 препарат загрязняется карбонатом железа(II). Для

получения гидроксида железа(II) следует пользоваться прибором, изображенным на рис. 5.4.

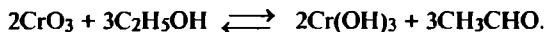
К 30 мл насыщенного водного раствора свежеперекристаллизованной двойной соли железа и аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ приливают в некотором избытке раствор концентрированного аммиака, осадок отфильтровывают и сушат в отсутствие воздуха. Через раствор аммиака (в воде) следует предварительно пропускать в течение некоторого времени азот, аргон или водород.

Этим способом получают белый с зеленоватым оттенком $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Окисляется на воздухе до $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (возгорается!). $T_{\text{разл}} > 150^\circ \text{C}$. Гексагональная решетка типа $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с параметрами $a = 0,324 \text{ нм}$, $c = 0,461 \text{ нм}$, $cla = 1,38$.

Гидроксиды хрома(III)

При изучении системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ установлено существование трех равновесных фаз: $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{CrO}(\text{OH})$, Cr_2O_3 .

Гидроксид хрома(III) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ получают по уравнению



По этой методике удается получать большие количества $\text{Cr}(\text{OH})_3$. К раствору 16 г CrO_3 в 0,2 л воды при энергичном перемешивании добавляют с интервалом 5 мин 8 раз по 1 мл спирта (осторожно! Под тягой!) Оставляют стоять на 4 ч и, как указано выше, добавляют еще 8,0 мл спирта за 8 раз.

Реакционную смесь кипятят с обратным холодильником в течение 16 ч, непрерывно перемешивая во избежание толчков при кипении. После этого тонкий темно-коричневый осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера диаметром 24 см и, не промывая, сушат при 110°C . Выход $\sim 14,5\text{—}15,0 \text{ г}$. Дополнительное количество препарата (3,0–3,5 г) можно получить упариванием фильтрата. Фильтрат, содержащий хром, можно использовать в последующем синтезе.

Гидроксид хрома(III) имеет зеленый цвет.

При температуре $\sim 100^\circ \text{C}$ идет потеря молекул воды до $\text{CrO}(\text{OH})$, цвет становится темно-коричневый. При 350°C образуется оксид хрома, $d = 3,75 \text{ г/см}^3$. В ИК-спектре наблюдаются характеристические полосы $\sim 520 \text{ см}^{-1}$ и $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$.

Гидроксид $\text{CrO}(\text{OH})$ ромбический (светло-зеленый) получается по уравнению



Берут 1,2 г серо-синего $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, растворяют в 50 мл воды и затем к раствору добавляют 10 мл 2 М аммиака. После отстаивания осадка (можно использовать центрифугирование) сливают маточный

раствор и суспензию переносят на мембранный фильтр. Осадок промывают до тех пор, пока из него не будет полностью удален NH_4Cl , затем сушат на воздухе.

Гидроксид $\text{CrO}(\text{OH})$ в порошкообразном состоянии светло-зеленого цвета. Кристаллы имеют ромбическую решетку $a = 0,486$ нм, $b = 0,429$ нм, $c = 0,296$ нм. На термокривых имеется два пика разложения при 240—250 и 340—360° С.

Гидроксид $\text{CrO}(\text{OH})$ [темно-зеленый] получают при осаждении аммиаком раствора хлорида дихлоротетравахрома(III) $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Работа проводится так же, как и при получении светло-зеленого гидрата, но требуется длительное высушивание над серной кислотой или в вакууме. Этот же гидрат получается при высушивании более богатых водой гидратов при 105° С в течение нескольких часов.

Темно-зеленый гидроксид имеет гексагональную решетку $a = 0,298$ нм, $c = 1,340$ нм, $cl_a = 4,49$; $d = 4,11$ г/см³.

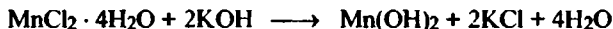
Различия между гидратами связаны не с различием кристаллических структур, а с размерами частиц и наличием примесей.

На термограммах гидроксидов хрома обнаруживается пик при 440—460° С, при которых наблюдается обезвоживание.

ИК-спектр $\text{CrO}(\text{OH})$ характеризуется широкой полосой в области 1600—2100 см⁻¹ с максимумом поглощения 1850 см⁻¹.

Гидроксиды марганца (II)

Гидроксид марганца(II) $\alpha\text{-Mn}(\text{OH})_2$ (пирохроит) получают по уравнению



в приборе, изображенном на рис. 5.5.

Раствор 30 г гидроксида калия в 50 мл воды нагревают в течение 4 ч в круглодонной колбе при пропускании водорода, полностью очищенного от примесей кислорода. Затем прибавляют из подготовленного сосуда раствор 1,5—1,7 г $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 1,5 мл кипяченой воды. Выпадает аморфный осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Реакционную смесь быстро нагревают на масляной бане до 190—200° С при непрерывном пропускании водорода. После полного растворения аморфного осадка $\text{Mn}(\text{OH})_2$ колбу медленно охлаждают. Гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ осаждается вновь, но уже в виде белых листочков с перламутровым блеском.

После охлаждения реакционной смеси в реактор прибавляют из капельной воронки обескислороженную (кипящую) воду до тех пор, пока реактор почти весь заполнится жидкостью. Щелочь отсасывают с помощью трубки, доходящей почти до дна колбы, в токе водорода и подают на фильтр, который через промывную склянку с раствором CrCl_2 соединен с насосом. Кристаллы в колбе промывают несколько

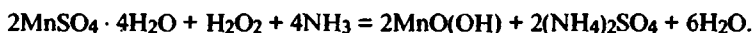
раз и переносят из колбы на стеклянный фильтр; промывают на нем водой, свободной от кислорода, используя вторую капельную воронку. В конце процесса кристаллы промывают абсолютным обескислороженным спиртом. Продукт сушат прямо на стеклянном фильтре в вакуум-эксикаторе над P_4O_{10} .

Высушенный и не содержащий примесь щелочи и аморфных частиц препарат может храниться в эксикаторе в течение нескольких недель.

Гидроксид α -Mn(OH)₂ — бесцветные прозрачные кристаллы ($d = 3,258$ г/см³) с гексагональной решеткой $a = 0,334$ нм, $c = 0,468$ нм, $cla = 1,40$.

При нагревании в вакууме на термограмме наблюдается пик дегидратации в области 160—210° С.

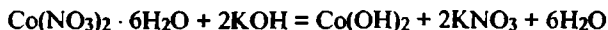
Манганит α -MnO(OH) образуется по реакции



Для получения α -MnO(OH) к раствору 2,2 г $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ в 350 мл воды (в большом стакане) прибавляют 34 мл 3%-го раствора H_2O_2 . Из мерного цилиндра в один прием при очень сильном перемешивании (при 20° С) добавляют 50 мл 0,2 М раствора аммиака. Темно-коричневую суспензию нагревают как можно быстрее (в течение 4 мин) до кипения, а затем фильтруют. Осадок промывают 1,5 л горячей воды и сушат в вакууме над оксидом фосфора(V) при ~100° С в течение 1—2 ч. При осторожном обезвоживании α -MnO(OH) в вакууме при 250° С можно получить α -Mn₂O₃.

Кристаллы α -MnO(OH) — темно-коричневого цвета, имеют моноклинную (псевдоромбическую) решетку $a = 0,886$ нм, $b = 0,524$ нм, $c = 0,570$ нм. На термограммах пик дегидратации — в области 160—240° С.

Гидроксиды кобальта(II)



Принято считать, что гидроксид кобальта(II) $Co(OH)_2$ легко получить при взаимодействии щелочей и солей кобальта: $CoSO_4$, $CoCl_2$ и $Co(NO_3)_2$. В действительности реакция протекает через промежуточную стадию образования основных солей, загрязняющих гидроксид. Чистый гидроксид $Co(OH)_2$ удается получить при соблюдении ряда условий: прибавление разбавленного раствора нитрата кобальта к раствору щелочей, взятых с небольшим избытком, при интенсивном перемешивании и исключении возможности окисления Co^{II} .

Розовая модификация. К раствору 4 г KOH в 50 мл воды прибавляют по каплям при сильном встряхивании 100 мл раствора, содержащего 4 г нитрата кобальта(II). Раствор нужно охладить до 0° С. После того как первоначально образовавшийся синий осадок изменит свой цвет на

розовый (при этом раствор должен иметь pH 6,5—9,0), его промывают декантацией до удаления нитрат-ионов (проба с дифениламином).

Полученный осадок быстро отсасывают и сушат в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Подобным же образом можно приготовить продукт, осаждая гидроксид кобальта(II) из раствора CoSO_4 раствором NaOH .

Все растворы следует готовить на воде, не содержащей CO_2 и кислорода.

Для приготовления продукта, не содержащего карбоната, все операции необходимо проводить в отсутствие кислорода воздуха (см. общую методику).

Полученная модификация представляет собой мелкокристаллический розово-красный порошок. В сухом виде на воздухе он устойчив. Темная окраска указывает на частичное окисление кобальта.

Гидроксид имеет гексагональную решетку $a = 0,318$ нм, $c = 0,165$ нм. На термограмме пик дегидратации лежит в пределах 200—300° С.

Синяя модификация образуется при низкой температуре и малой щелочности маточного раствора.

К 100 мл раствора, содержащего 2,91 г нитрата или 2,38 г CoCl_2 и 1 г глюкозы, прибавляют небольшими порциями разбавленный раствор NaOH . Осадок в присутствии воздуха промывают сначала смесью спирта и воды, затем смесью ацетона и воды, а потом чистым ацетоном и сушат в вакуум-эксикаторе (см. общую методику).

Эта модификация гидроксида кобальта весьма чувствительна во влажном состоянии к действию кислорода воздуха. Параметры гексагональной решетки: $a = 0,317$ нм, $c = 0,464$ нм, $cla = 1,46$. Синяя форма $\text{Co}(\text{OH})_2$ начинает дегидратироваться при $T > 170^\circ \text{C}$. Это послужило основанием записывать синюю модификацию формулой $\text{CoO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, а розовую — $\text{Co}(\text{OH})_2$.

Гидроксиды кобальта(III)



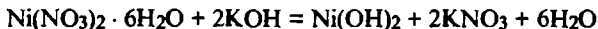
Раствор 5—6 г KOH (не содержащего карбоната) в 30 мл воды приливают к 130 мл раствора, содержащего 9 г нитрата кобальта(II) и 1,2 мл брома. Полученную смесь взбалтывают и осадок промывают 3—4 раза декантацией, используя каждый раз для промывания по 200—300 мл воды. Затем осадок быстро отсасывают и сушат в вакуум-эксикаторе или на воронке для высушивания в токе водорода или азота.

Для получения продукта, совершенно не содержащего карбоната, работу следует проводить в деаэрированных системах (см. разд. 5.1.2). Гидроксид кобальта(III) $\text{CoO}(\text{OH})$ — темно-коричневый порошок; в сухом виде на воздухе относительно устойчив, $d = 4,92$ г/см³.

На термограмме свежеосажденного $\text{CoO}(\text{OH})$ наблюдается два

пика: при 95—110° С (уход адсорбированной воды) и при 285—335° С [термическая дегидратация $\text{CoO}(\text{OH})$ и разложение до Co_3O_4]. Параметры гексагональной решетки следующие: $a = 0,285$ нм, $c = 1,31$ нм, $cla = 4,61$.

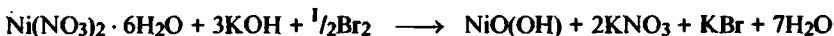
Гидроксид никеля(II)



Раствор 5 г KOH в 50 мл воды приливают при сильном перемешивании к теплому раствору (35—40° С) 12 г нитрата никеля(II) в 50 мл воды. Выпавший осадок промывают декантацией теплой водой до исчезновения щелочной реакции и удаления нитрат-ионов (проба с дифениламином). Все растворы готовят на воде, не содержащей CO_2 . Осадок отфильтровывают и высушивают в вакуум-эксикаторе или сушильном шкафу при 50—60° С в атмосфере водорода или азота.

Гидроксид никеля(II) представляет собой мелкокристаллический порошок яблочно-зеленого цвета, $d = 3,65$ г/см³. В сухом виде на воздухе этот гидроксид устойчив. Параметры гексагональной решетки: $a = 0,312$ нм, $c = 0,460$ нм, $cla = 1,48$. ИК-спектры имеют 5 полос (в области 200—1400 см⁻¹) поглощения: 350, 455, 530, 1000, 1375—1420 см⁻¹ и сильную узкую полосу в области 3570—3620 см⁻¹. На термограмме пик потери адсорбированной воды наблюдается в области от 115 до 250° С. $T_{\text{разл}} \approx 330^\circ \text{C}$.

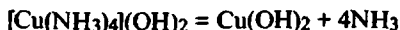
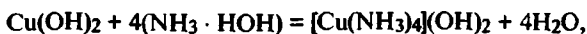
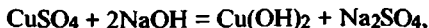
Гидроксид никеля(III)



К 10,0 г $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 150,0 мл воды при интенсивном перемешивании добавляют по каплям раствор, приготовленный из 30,0 мл воды, 5,5 г KOH и 1,2 мл Br_2 . Осадок промывают путем декантации водой (без CO_2) до отрицательной реакции промывных вод на K^+ и NO_3^- . Влажный продукт сушат 3 сут над концентрированной H_2SO_4 . Осаждение, декантацию и фильтрование следует проводить в атмосфере без CO_2 . Образуются темно-зеленые кристаллы. Для определения содержания в препарате активного кислорода или Ni^{3+} (степень окисления никеля больше 2) 100 мг вещества заливают 100 мл воды и добавляют 1 г KI и 25 мл 1 M H_2SO_4 . Выделяющийся иод титруют $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Структура $\text{NiO}(\text{OH})$ изучена плохо, так как он нестабилен на воздухе, рентгеноаморфен, $d = 4,15$ г/см³, $T_{\text{разл}} = 140 \div 150^\circ \text{C}$.

Гидроксид меди(II)

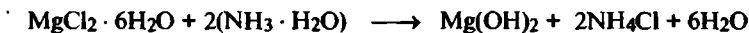


При прямом синтезе гидроксида меди(II) путем взаимодействия сульфата меди со щелочью обычно получается гидроксид, загрязненный основными солями. После многих поисков был предложен удобный способ приготовления устойчивого к дегидратации чистого $\text{Cu}(\text{OH})_2$, основанный на разложении тетрааммиакатов меди.

Растворяют 12,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 25 мл воды, при перемешивании по каплям добавляют раствор, содержащий 4 г NaOH в 20 мл H_2O . Образовавшийся осадок фильтруют на бумажном фильтре воронки Бюхнера и промывают до отсутствия в фильтратах ионов SO_4^{2-} . Затем осадок переносят в колбу вместимостью 100 мл и приливают раствор 10 мл концентрированного аммиака (15 н.) в 20 мл воды. В образовавшийся темно-синий раствор тетрааммиаката меди добавляют спиртово-эфирную или спиртово-ацетоновую смесь до высаливания осадка $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$. Суспензию фильтруют, кристаллы темно-синего цвета помещают в фарфоровую чашку на 50 мл и нагревают в термощафу до 110°C в течение 1—2 ч до образования голубой окраски.

Гидроксид меди(II) — кристаллы голубого цвета, имеющие ромбическую решетку $a = 0,2949$ нм, $b = 1,058$ нм, $c = 0,5256$ нм. Плотность $d = 3,95$ г/см³. В ИК-спектрах имеются 4 частоты поглощения: 3580, 3260, 935 и 685 см⁻¹. На термограммах наблюдается потеря воды при 125°C , при 400°C изменение массы образца прекращается.

Гидроксид магния



Гидроксид магния осаждается из растворов магниевых солей щелочами, а также образуется путем обводнения MgO и при взаимодействии амальгамы магния с водой.

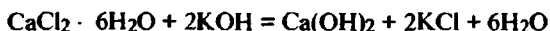
Готовят насыщенный (берут 5,8 г/л $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) при комнатной температуре раствор MgCl_2 , нагревают его до 70°C и при интенсивном перемешивании осаждают гидроксид магния, добавляя в избытке концентрированный раствор аммиака. При синтезе используют прокипяченную (для удаления из жидкости CO_2) воду. Необходимый для осаждения раствор аммиака готовят растворением газообразного аммиака, очищенного от CO_2 (путем пропускания над твердым KOH) в не содержащей CO_2 воде. рН осаждения лежит в пределах 9—11.

После осаждения гидроксида магния раствор неоднократно подогревают до 70°C и оставляют на 2 сут. Затем осадок отделяют путем декантации и промывают водой, не содержащей CO_2 , центрифугируя в парафинированных стаканчиках.

Гидроксид магния — бесцветные кристаллы ($d = 2,4$ г/см³) со слоистой гексагональной решеткой типа CdI_2 : $a = 0,3116$ нм, $c = 0,4780$ нм, $z = 1$. Разложение $\text{Mg}(\text{OH})_2$ протекает при $T = 345^\circ \text{C}$ с образованием

MgO. О структуре гидроксида магния можно судить по ИК-спектру поглощения, где наличие узкой и сильной полосы валентного колебания OH-групп при 3700 см^{-1} указывает на отсутствие в решетке водородной связи.

Гидроксид кальция

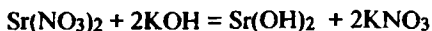
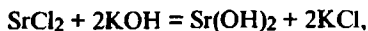


Два стакана вместимостью 60 мл наполняют соответственно раствором 30 г перекристаллизованного гексагидрата хлорида кальция в 50 мл воды и раствором 12 г гидроксида калия в 50 мл воды, в который добавляют кристаллик $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (для осаждения примеси карбонатов в КОН). Стаканы помещают в эксикатор с водой (уровень ее должен быть на 2—3 см ниже краев стаканов) и эксикатор закрывают крышкой. Воду для удаления CO_2 следует прокипятить. Растворы после охлаждения до комнатной температуры сливают. Полнота осаждения гидроксида кальция достигается только через 20—30 дней. Это обеспечивает условия для роста крупных кристаллов. Последние отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой с использованием вакуумного насоса, промывают водой, не содержащей CO_2 , затем смесью спирта и эфира в объемном соотношении 1:1 и высушивают $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 110°C .

Продукт получается в виде бесцветных кристаллов. На воздухе они мутнеют вследствие образования пленки карбоната кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$, поэтому хранить гидроксид кальция следует в плотно закрытой склянке.

Гидроксид кальция — бесцветные кристаллы с гексагональной решеткой $a = 0,364 \text{ нм}$, $c = 0,485 \text{ нм}$. Плотность $d = 2,08 \text{ г/см}^3$. При нагревании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ отщепляет воду, превращаясь в CaO. $T_{\text{разл}} = 793 \text{ К}$. Раствор $\text{Ca}(\text{OH})_2$ — сильное основание, поглощает CO_2 из воздуха, причем выпадает CaCO_3 .

Гидроксид стронция



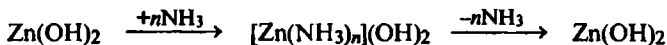
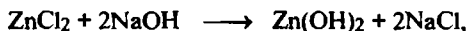
Растворяют 10—20 г хлорида или нитрата стронция в 30—60 мл свежеперегнанной и прокипяченной воды, охлаждают при 0°C и приливают к раствору необходимое в соответствии с уравнением реакции количество КОН, растворенного в 50—100 мл воды. Выпавший осадок $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ быстро отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой, промывают холодной водой и сушат при $80—100^\circ \text{C}$.

Получающийся гидроксид стронция представляет собой прозрачные мелкие кристаллы, быстро тускнеющие на воздухе (вследствие

образования карбоната стронция). Хранить указанный гидроксид нужно в плотно закрытой склянке.

Бесцветные кристаллы гидроксида стронция кристаллизуются в тетрагональной решетке $a = 0,900$ нм, $c = 1,158$ нм. В оптимальных условиях получают призматические тетрагональные кристаллы. Установлено, что первая молекула кристаллизационной воды нередко отщепляется легче, чем остальные. Согласно кривой обезвоживания, гидроксид стронция, плавящийся при 375°C , устойчив при давлении водяного пара 100 мм рт. ст. в интервале температур $100\text{—}500^\circ\text{C}$.

Гидроксид цинка



В 1000 мл дистиллированной воды растворяют 7,0 г ZnCl_2 , а затем добавляют 50,0 мл 2 М раствора NaOH. Выпадающий осадок гидроксида цинка в виде геля отсасывают и промывают дистиллированной водой. Осадок, содержащий посторонние ионы, снова растворяют в смеси 200 мл концентрированного раствора аммиака и 150,0 мл воды. Аммиак медленно отсасывают с помощью воронки Бюхнера и колбы Бунзена.

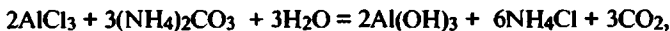
Гидроксид цинка — прозрачные белые кристаллы ($d = 3,03$ г/см³) с ромбической решеткой $a = 0,517$ нм, $b = 0,855$ нм, $c = 0,493$ нм. Их идентификацию проводят по ИК-спектрам. Частота валентного колебания 3226 см⁻¹, отвечающая расстоянию OH—OH в $0,277$ нм, свидетельствует о сильной водородной связи.

На термограммах наблюдаются пики дегидратации до ZnO при 228°C .

Гидроксиды алюминия

Гидроксиды алюминия получают в виде тригидроксидов и моногидроксидов. Тригидроксиды Al(OH)_3 — гиббсит, нордстрандит и байерит. Моногидроксид алюминия AlO(OH) известен в двух модификациях: бёмит и диаспор.

Гиббсит Al(OH)_3 получают по реакциям:

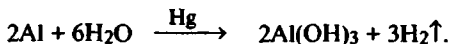


Растворяют 10 г соли алюминия в 20 мл воды и добавляют в 10 мл 2 М раствора карбоната аммония до образования осадка. Образующийся осадок промывают несколько раз водой и фильтруют на ворон-

ке Бюхнера. Осадок переносят в 20 мл 50%-го раствора гидроксида натрия и при 40—60° С растворяют. Раствор фильтруют и затем пропускают CO₂ до выпадения осадка.

Гиббсит кристаллизуется в виде бесцветных гексагональных пластинок, $d = 2,424 \text{ г/см}^3$. При 180° С переходит в байерит, а при 450° С — в бёмит. Структура моноклинная: $a = 0,8624 \text{ нм}$, $b = 0,506 \text{ нм}$, $c = 0,9699 \text{ нм}$, $\beta = 85,26^\circ$.

Нордстрандит Al(OH)₃ образуется по уравнению



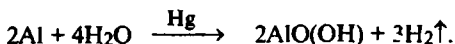
Чистый нордстрандит может быть приготовлен по методу Шмее с применением амальгамированного алюминия (см. синтез бёмита). Окисление алюминия ведут в воде, содержащей этилендиамин. Взмученные хлопья гидроксида отделяют от металла и помещают на фильтр.

Нордстрандит по оптическим свойствам сходен с гиббситом, но отличается от него плотностью и рентгенограммой. Бесцветные кристаллы нордстрандита имеют моноклинную решетку $a = 0,863 \text{ нм}$, $b = 0,501 \text{ нм}$, $c = 1,912 \text{ нм}$, $\beta = 92^\circ$; $d = 2,436 \text{ г/см}^3$. При 180° С переходит в бёмит, а затем при 800—1200° С — в Al₂O₃.

Байерит α-Al(OH)₃. Гидроксид алюминия Al(OH)₃, полученный по предыдущим методам, при слабом нагревании растворяют в концентрированном NaOH. Раствор разбавляют водой (до плотности раствора 1,15 г/см³), профильтровывают через плотный фильтр. В фильтр пропускают CO₂ в течение 3 дней. Маточный раствор с образовавшегося осадка сливают. Тщательно промытый и высушенный осадок представляет собой чистый байерит — белое мелкокристаллическое вещество, $d = 2,53 \text{ г/см}^3$. Байерит имеет моноклинную решетку $a = 0,472 \text{ нм}$, $b = 0,868 \text{ нм}$, $c = 0,506 \text{ нм}$, $\beta = 90^\circ$.

ИК-спектр байерита характеризуется следующими полосами поглощения (см⁻¹): 3533, 3518, 3454, 3401, 1024 и 975. В рентгенофазовом анализе байерит обнаруживают по самой интенсивной линии, отвечающей межплоскостному расстоянию 0,471 нм.

Бёмит AlO(OH) получают по уравнению



Металлический алюминий (в виде ленты или проволоки), нарезанный на кусочки по 5 г, промывают ацетоном, не содержащим растворенных жиров, затем опускают на несколько секунд в 0,1 н. раствор Hg(NO₃)₂, промывают 2—3 раза чистой водой и оставляют на несколько дней в воде. Колбу закрывают пробкой, имеющей газоотводную трубку, соединенную с атмосферой через хлоркальциевую трубку. Амальгамированный алюминий взаимодействует с водой с образова-

нием модификации $\text{AlO}(\text{OH})$, называемой бёмитом. Взаимодействие алюминия с водой сильно ускоряется, если в воду добавить несколько капель щелочи.

После окончания выделения водорода осадок переносят на воронку для фильтрования под вакуумом, отсасывают, промывают 2—3 раза водой и высушивают при комнатной температуре. Для получения гидроксида этим методом необходимо применять наиболее чистый алюминий, так как примеси, имеющиеся в металле, переходят в продукт.

Бёмит $\text{AlO}(\text{OH})$ — кристаллическое вещество белого цвета со слоистой структурой, $d = 2,55 \text{ г/см}^3$. Имеет гексагональную решетку $a = 0,587 \text{ нм}$, $c = 0,473 \text{ нм}$. Выше 800°C переходит в оксид.

ИК-спектр содержит полосы поглощения в области 3320 — 3360 (ν_{OH}), 1020 , 950 (δ_{OH} ; водородная связь), 750 и 802 см^{-1} .

Диаспор $\text{AlO}(\text{OH})$ получают по реакциям



При слабом нагревании чистый гидроксид алюминия(III) растворяют в насыщенном на холоду растворе NaOH . Последний разбавляют водой до плотности $1,1 \text{ г/см}^3$, пропускают через плотный фильтр и оставляют в закрытом сосуде на 14 сут. В осадок выпадает $\text{AlO}(\text{OH})$. Маточный раствор затем сливают, а осадок в течение нескольких дней отстаивают с холодной водой. Промывают осадок горячей водой (до отсутствия щелочной реакции на лакмус). Препарат сушат сначала над CaCl_2 , а затем над P_2O_5 .

Идентификацию диаспора проводят по наличию на рентгенограмме самой интенсивной линии (110), отвечающей межплоскостному расстоянию $0,398 \text{ нм}$. Диаспор имеет ромбическую решетку $a = 0,440$, $b = 0,943$, $c = 0,284 \text{ нм}$.

Дегидратация диаспора начинается при 500°C и заканчивается при 900 — 1000°C . В ИК-спектре имеется характеристическая полоса валентного колебания 2900 см^{-1} .

ГИДРИДЫ МЕТАЛЛОВ

6.1. КЛАССИФИКАЦИЯ, СВОЙСТВА,
ПРИМЕНЕНИЕ ГИДРИДОВ

Гидриды — соединения элементов с водородом — сравнительно мало изученный класс соединений. Получают их обычно при непосредственном соединении металла с водородом (солеобразные) или восстановлением оксидов и галогеноводородов гидридами металлов.

Гидриды разных элементов существенно отличаются друг от друга внешним видом, агрегатным состоянием, характером химической связи и закономерностями поглощения водорода при нагревании.

Существует несколько классификаций гидридов, предложенных разными исследователями и основанных на разных принципах. Однако все они несовершенны. По характеру химической связи гидриды принято делить на **солеобразные** (ионные) — это гидриды щелочных и щелочноземельных металлов (твердые вещества, в чистом виде обычно белого цвета и достаточно постоянного состава); **гидриды переходных металлов** (характер связи близок к металлической) — обычно нестехиометрические соединения, твердые хрупкие вещества серого или черного цвета; **полимерные гидриды** (Be, Mg, Al и подгруппы Cu, Zn, Ga), термически неустойчивые; **гидриды неметаллов** — ковалентные соединения с разной степенью полярности связи, *sp*-гибридизации; многие газообразны, получают их восстановлением галогенидов.

Эта классификация достаточно условна и нестрога, но отражает наиболее существенные отличия разных гидридов.

Все гидриды — восстановители и отдают водород, поэтому они часто используются для получения водорода и металлов; в химической промышленности их применяют как катализаторы, в металлургии — для изменения свойств металла, в электровакуумной технике — для получения покрытия из соответствующего металла; их используют также для проведения различных синтезов. Гидрид кальция CaH_2 применяется в качестве осушителя для удаления следов влаги. Гидриды бора перспективны в качестве ракетного топлива. Гидриды используют и для очистки щелочных металлов. Метод основан на различии термической стабильности гидридов. Например, Na и K можно очистить от Li, переводя сплавы металлов (Na, K, Li) в гидриды: гидрид LiH стабилен до $\sim 800^\circ\text{C}$, а гидриды натрия (или калия) — при меньших температурах. Нагревая гидриды под вакуумом, можно отделить Na или K от Li.

6.2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ

В настоящее время известно множество разнообразных методов получения гидридов, сводка которых приведена в табл. 6.1.

Наиболее разработаны и часто применяются в лабораторной практике и промышленности методы получения гидридов щелочных и щелочноземельных металлов. Они будут подробно рассмотрены в разд. 6.2.4.

Таблица 6.1. Исходные вещества, метод и температура получения гидридов

Исходное вещество	Метод получения	T, °C	Получаемые гидриды
Металл	Непосредственное взаимодействие с водородом	300—1000	LiH, KH, NaH, RbH, CsH, CaH ₂ , CuH, In ₂ H ₆ , LaH ₃ , CeH ₃ , PrH ₃ , NdH ₃ , SmH ₃ , SmH ₂ , EuH ₂ , Gd ₂ H ₃ , GdH ₂ , YbH ₂ , CH ₄ , TiH, TiH ₂ , ZrH ₂ , HfH ₂ , ThH ₂ , VH, NbH, Ta ₂ H, PuH ₂ , NpH ₂ , NpH ₃ , UH ₃ , PoH ₂ , CuH*, HgH ₂ *, In ₂ H ₆ *, TiH ₃ *, CeH ₄ *, SnH ₄ *, PbH ₄ *, SbH ₃ *, TeH ₂ *
Металл	Электрическая дуга в среде H ₂ с электродами из исходного металла		KH, CaH ₂ , SnH ₄
Металл	Действие кислот	Комнатная	TiH ₂ , BiH ₃ , NbH ₂ , PoH ₂
Оксиды	Восстановление металлами Mg, Al, Zn или парами NH ₃	500—1000	CaH ₂ , CeH ₃ , GeH ₄ , SbH ₄ , BiH ₃
Неорганические соли и органические соединения	Восстановление водородом	Комнатная	CaH ₂ , (AlH ₃) _x , Ga ₂ H ₆ , SiH ₄ , SnH ₄ , AsH ₃ , SbH ₃
То же	Восстановление а) гидридами металлов	0—1000	B ₂ H ₆ , TiH, TiH ₂ , ZrH ₂ , VH
	б) литийалюминий-гидридом	Комнатная	BeH ₂ , MgH ₂ , ZnH ₂ , CdH ₂ , Ca ₂ H ₆ , SiH ₄ , GeH ₄ , SnH ₄
То же	Гидролиз в кислотных растворах	Комнатная	SiH ₄ , GeH ₄ , Ge ₂ H ₆ , Ge ₃ H ₈ , Si ₂ H ₆ , SbH ₃ , BiH ₃ , H ₂ Se, H ₂ Te

* Получены взаимодействием с атомным водородом.

Остановимся на методах получения переходных металлов, интерес к которым в последние годы существенно возрос.

6.2.1. Взаимодействие металлов с водородом

Переходные металлы в большинстве случаев в обычных условиях инертны к молекулярному водороду. При повышении температуры они начинают поглощать водород в некотором температурном интервале, причем для многих металлов этот процесс является обратимым. Некоторые металлы (например, I В- и II В-подгрупп) взаимодействуют лишь с атомным водородом. Водород для этих целей чаще всего получают путем электролиза (15%-й раствор КОН и никелевые электроды). Очистка водорода достигается пропусканием его через силикагель и P_4O_{10} . В последнее время применяют вымораживание — пропускание водорода через трубки, охлаждаемые жидким азотом. Для очистки от кислорода водород пропускают через нагретый до $400^\circ C$ платинированный асбест или через нагретый палладиевый капилляр. В настоящее время сухой чистый водород получают при разложении гидридов титана и урана или гидрированной палладиевой черни.

Установка для гидрирования (рис. 6.1) состоит из кварцевого реактора с образцом, нагреваемого в печи, системы откачки и системы подачи водорода. Реактор соединен с ртутным манометром, по которому определяют характер и динамику реакции гидрирования. Равновесие металл — водород достигается в такой установке либо в результате поглощения водорода металлом при дозированном поступлении водорода в установку, либо в результате разложения гидрида (т. е. отнятия водорода от гидрида).

Растворение водорода в металлах может происходить с образованием химических соединений, чаще нестехиометрического состава, и в результате физической абсорбции. Физическое растворение является процессом эндотермическим, следовательно, растворимость увеличивается с ростом температуры. Растворимость в твердом и жидком

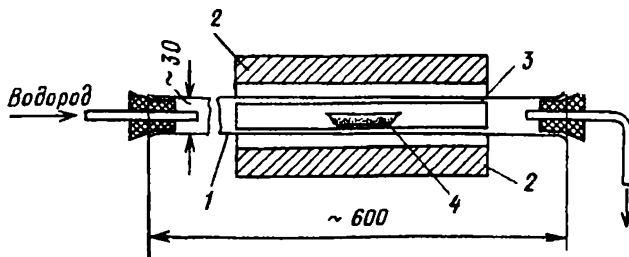


Рис. 6.1. Прибор для получения гидридов металлов:

1 — реактор (кварцевая или фарфоровая трубка); 2 — электропечь; 3 — стальная трубка; 4 — лодочка с металлом

состоянии, как правило, различна, поэтому при фазовом переходе наблюдается скачок растворимости.

Количественное изменение растворимости водорода S в зависимости от температуры описывается уравнением

$$S = C \exp(-E_s / RT),$$

где C — константа; E_s — теплота растворения водорода, R — газовая постоянная; T — абсолютная температура.

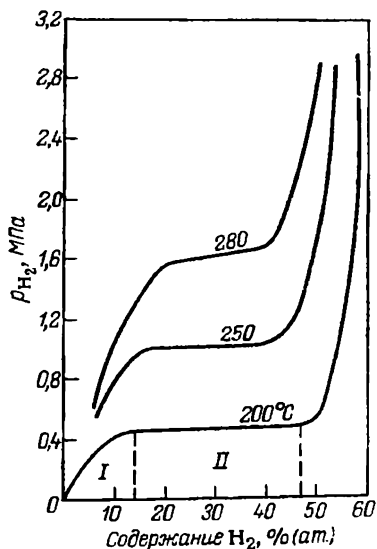
В координатах $\ln S - 1/T$ данная зависимость изображается прямой, по наклону которой можно судить о теплоте растворения водорода в данном металле. Физическое растворение водорода сопровождается обычно увеличением объема металлов; при этом изменяются электрические и механические свойства последних.

С образованием нового химического соединения при поглощении водорода металлом объем последнего увеличивается на 15—20%, а теплота растворения водорода в металле при этом составляет 100—150 кДж/моль. При образовании гидридов выделяется теплота, растворимость водорода с ростом температуры падает. Зависимость растворимости от температуры в случае образования гидрида видна по горизонтальным участкам кривых на графиках $\lg p_{H_2} - [H_2]$ (рис. 6.2).

Физическая адсорбция водорода пропорциональна корню квадратному из давления водорода:

$$S = K \sqrt{p_{H_2}},$$

где K — постоянная, характерная для каждого металла.



В случае образования гидридов изотермы имеют горизонтальные участки, соответствующие целому соотношению металла и водорода. При хемсорбции процесс характеризуется появлением новой фазы, новой кристаллической решетки, что обычно сопровождается повышением электросопротивления и понижением пластичности металла. Однако эти свойства, восстанавливаются при удалении водорода.

Рис. 6.2. Изменение природы растворимости водорода в металлах при их гидрировании (система Pd- H₂):

I — область физической адсорбции; II — область образования гидрида

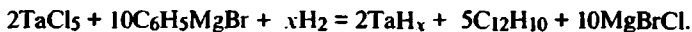
Найдена зависимость содержания H_2 в гидридах S от температуры и давления водорода p_{H_2} :

$$\lg S = 2,774 + 0,5 \lg p_{H_2} - 0,25 \lg T - \lg \rho - Q/9.1481,$$

где ρ — плотность гидрида; Q — теплота растворения.

6.2.2. Получение гидридов металлов в растворах

Гидриды, получаемые в растворах, чаще всего имеют нестрогое стехиометрический состав. При взаимодействии эфирных растворов фенилмагнийбромида с безводными галогенидами никеля, кобальта, железа, хрома и вольфрама в присутствии водорода образуются в виде черных суспензий, а иногда в виде маслоподобной массы следующие гидриды: NiH_4 , NiH_2 , FeH_6 , FeH_2 , CoH_2 , CrH_3 , WH_3 . Получение гидридов титала, например, идет по реакции при $15^\circ C$



Водород, используемый для реакции, тщательно очищается от воды и кислорода. Вначале хлориды, по-видимому, восстанавливаются до металлов, а затем тонкодисперсный металл легко присоединяет водород. Количественное изучение показало, что в зависимости от условий (концентрации фенилмагнийбромида, времени действия водорода) могут поглощаться два, а иногда и более атомов водорода на один атом металла (Ta, Nb). Однако выделить из продуктов реакции дифенилникель, чтобы подтвердить этот механизм, не удалось.

За последнее время были предприняты попытки получить гидриды в водных растворах, такие как гидриды меди, титана и ниобия. При действии кислот (HCl, HF) на металлические порошки титана и ниобия образуются гидриды этих металлов переменного состава.

6.2.3. Восстановление оксидов и хлоридов гидридом кальция

Этот метод применяют исключительно для получения гидридов переходных металлов, чаще всего гидридов титана и циркония. Наиболее характерен и прост по осуществлению вариант восстановления оксидов гидридом кальция. Гидрид кальция является энергичным восстановителем потому, что при высоких температурах он диссоциирует на атомный водород и кальций, которые являются сильными восстановителями. Способ отличается простотой, позволяет пользоваться непосредственно оксидами и дает в итоге очень мелкие чистые порошки гидридов.

Гидрид кальция, применяющийся для восстановления, получают прокаливанием кусочков металлического кальция в токе водорода при $700^\circ C$. Полученный продукт содержит 80—85% гидрида кальция. Гидрид CaH_2 в виде смеси с металлом или послойно (толщина слоя 7 мм)

загружают в цилиндрический железный патрон диаметром 120 мм с железными пробками (с прорезями для выхода газов). Шихту изолируют от стенок слоем прокаленного MgO. Патрон вставляют в печь и выдерживают необходимое время.

Ниже приведена оптимальная температура синтеза при выдержке 45 мин — 1 ч (CaH₂ берут с 50%-м избытком):

Гидрид.....	Ti	V	Nb	Ta
T, °C.....	700—1000	750—900	700—800	800—900
H ₂ в гидриде, % (об.).....	3	1,2—2,0	1,0—1,4	0,5—1,2

Продукты восстановления получают в виде однородных мелкокристаллических порошков (размер зерна ~ 0,001 мм). Их отмывают от CaO и MgO слабой хлороводородной кислотой.

6.2.4. Синтез солеобразных гидридов щелочных и щелочноземельных металлов

Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов — солеобразные вещества. В чистом состоянии они белого цвета. Так, чистый гидрид лития LiH белого цвета, но часто бывает слегка окрашен в голубовато-серый цвет примесями (например, примесью металлического лития). Солеобразные гидриды — наиболее определенные по составу. Их получают путем непосредственного соединения элементов при нагревании. Способ этот в принципе очень прост, но для получения чистых продуктов нужно соблюдать подчас ряд трудновыполнимых условий.

Исходные металлы не должны содержать оксидов, так как последние водородом не восстанавливаются и остаются в гидриде в виде примесей. Примеси каких-либо металлов также загрязняют образующийся гидрид. Применяемый водород должен быть очень тщательно очищен, так как практически все примеси к водороду — кислород или пары воды — будут связаны расплавленным металлом и перейдут в гидрид. Если требуется получить совершенно чистые гидриды, водород следует после обычной очистки и осушки пропустить еще раз через расплавленный калий или натрий.

Металлы и получаемые гидриды не должны взаимодействовать с материалом прибора. Подыскать такой материал довольно трудно, так как щелочные и особенно щелочноземельные металлы очень активны; последние легко разрушают фарфор, кварц, шамот и даже платину.

Керамические лодочки разрушаются вследствие восстановления оксидов, входящих в состав фарфора, кварца и др., и продукты восстановления, например кремний, загрязняют образующийся гидрид. Платина постепенно насыщается щелочными и щелочноземельными металлами и становится хрупкой. Поэтому обычно при работах со

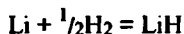
щелочноземельными металлами пользуются стальными или никелевыми реакторами.

Из щелочных металлов калий, рубидий и цезий обладают менее сильными восстановительными свойствами, поэтому для работы с ними при умеренных температурах можно пользоваться фарфоровыми или кварцевыми лодочками. Натрий действует восстанавливающе на фарфор и стекло, поэтому для работы с ним лучше пользоваться лодочками из алунда (Al_2O_3), алюминия или из мягкой стали. Литий по активности приближается к щелочноземельным металлам. Так как поверхность фарфоровой или кварцевой трубки прибора частично разрушается парами лития, лодочку рекомендуется помещать в трубочку, свернутую из листового железа.

Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов быстро разрушаются под действием влаги и кислорода воздуха, что иногда сопровождается самовозгоранием (работать под тягой!). Поэтому хранить их следует в запаянных ампулах, в атмосфере сухого водорода или благородного (инертного, индифферентного) газа. При нагревании гидриды выделяют H_2 ; они не растворяются в органических растворителях, но энергично разлагаются водой с образованием щелочей и водорода.

6.3. ПОЛУЧЕНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ

Гидрид лития



Гидрид лития получают насыщением расплавленного лития водородом. Образование гидрида сопровождается выделением значительного количества тепла.

Из-за того что все примеси, содержащиеся в литии, переходят в гидрид, литий нужно предварительно очистить. Для этого поверхностную пленку оксидов соскабливают ножом, кусочки лития заливают в фарфоровой чашке тщательно высушенным эфиром и механически отмывают их от следов оксидов. Затем литий пинцетом переносят в лодочку и вновь заливают высушенным и перегнанным эфиром.

Лодочку можно изготовить из листовой стали. Чтобы удалить из стали углерод, лодочку следует предварительно прокалить 6—8 ч в токе водорода при 900—1000° С.

При получении гидрида лития пользуются прибором, изображенным на рис. 6.1 (под тягой!). Лодочку 4 с литием, залитым эфиром, помещают в стальную трубку 3. Через реактор пропускают ток сухого водорода до полного удаления эфира из лодочки и из прибора. Трубку медленно нагревают до 100° С, затем, не прекращая подачи водорода, температуру печи постепенно повышают до 600—630° С.

Гидрид лития, получаемый при этой температуре, содержит несколько меньшее стехиометрического количество водорода. Поэтому температуру в конце процесса лучше повысить до 700—720° С, все время пропуская через прибор водород; однако после этого гидрид лития получается в сплавленном виде.

Взаимодействие лития с не полностью очищенным водородом приводит к загрязнению гидрида кислородом и часто сопровождается воспламенением металла. Поэтому для получения чистого гидрида водород, осушенный оксидом фосфора(V), пропускают для окончательной очистки через расплавленный натрий или калий.

При отсутствии в лаборатории стальной трубки можно вести гидрирование лития в лодочке из мягкой стали, помещенной непосредственно в фарфоровую трубку. Однако при этом наблюдается быстрое разрушение трубки парами лития. Во избежание этого реакцию проводят при более низкой температуре (500—650° С). Следует иметь в виду, что при такой температуре насыщение водородом не бывает полным, и, как указано выше, полученный продукт по составу не соответствует стехиометрическому.

Скорость поглощения водорода литием зависит главным образом от температуры.

При работе в замкнутом пространстве давление водорода падает за 5—10 мин до нескольких миллиметров ртутного столба. Поэтому при осуществлении процесса описанным способом необходимо обеспечить непрерывную подачу водорода, чтобы не произошло засасывания воздуха через противоположный конец трубки.

При недостаточно сильном токе водорода отводящий конец трубки нужно погрузить на 1—2 см в стаканчик с нелетучим неводным растворителем (этиленгликоль и др.). Если реакция гидрирования закончилась, уровень этой жидкости в трубке при прекращении тока водорода и постоянной температуре не должен меняться.

Гидрид лития получается в виде белой массы, иногда окрашенной в голубоватый цвет растворенным в ней металлическим литием.

Более чистый продукт получается, если процесс вести так, чтобы произошли возгонка лития и конденсация образующегося гидрида в атмосфере водорода. Синтез проводится по способу, описанному для гидрида натрия и калия (см. ниже).

Гидрид лития — белые гигроскопичные кристаллы. $T_{пл} = 688^\circ \text{С}$. В ИК-спектрах наблюдается характеристическая частота колебаний $\nu = 1405 \text{ см}^{-1}$.

Гидрид натрия



Для получения гидрида натрия NaN металлический натрий очищают от оксидов, небольшой его кусочек (1—2 г) быстро помещают в сталь-

ной или в фарфоровой лодочке в трубку из фарфора или тугоплавкого стекла (см. рис. 6.1) и вытесняют из прибора воздух водородом. Затем трубку в том месте, где помещена лодочка, нагревают до 370°C в токе водорода. Водород предварительно тщательно очищают и сушат. Образующийся гидрид конденсируется в виде белого налета на более холодной части трубки. Когда соберется нужное количество гидрида, трубку охлаждают в токе водорода, лодочку быстро вынимают и трубку запаивают или плотно закрывают пробками, чтобы предупредить разложение гидрида.

Описанный способ очень трудоемкий, так как гидрид получается в сравнительно небольших количествах вследствие небольшой скорости реакции. Значительная часть натрия обычно остается в лодочке. Этот натрий тоже поглощает водород, но количество последнего в нем значительно меньше стехиометрического.

По другому способу получения исходный металл предварительно возгоняют в токе водорода. Для этого натрий сначала очищают от карбонатов и окислов, переплавляют его в колбе под слоем ксилола, осушают фильтровальной бумагой и помещают (см. рис. 6.1) в лодочке в маленькую ампулу с крючком. Лодочку, ампулу, а также трубку 3 изготавливают из листовой мягкой стали и для обезуглероживания прокаливают в атмосфере водорода. Реактор с обеих сторон закрывают пробками, снабженными трубками для входа и выхода водорода. Конец отводной трубки опускают в стаканчик с этиленгликолем или минеральным маслом. Воздух из прибора вытесняют тщательно осушенным водородом, реактор нагревают до $600\text{--}650^{\circ}\text{C}$ и выдерживают при этой температуре в слабом токе водорода около 2 ч (при 580 и 635°C давление паров натрия равно соответственно 20 и 40 мм рт. ст.).

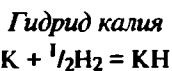
Натрий при указанной температуре медленно возгоняется в токе водорода и оседает на более холодном конце трубки 3 в виде гидрида белого цвета. Выступающий из печи конец трубки должен иметь длину не менее 35 см; для облегчения конденсации гидрида полезно в этом месте охлаждать реактор снаружи водой (фильтровальная бумага, смоченная водой).

После окончания возгонки весь прибор охлаждают, затем, продолжая пропускать водород, открывают пробку на конце кварцевой трубки и вынимают за крючок ампулу с лодочкой. По количеству оставшегося в лодочке натрия можно судить об эффективности возгонки.

Гидрид переносят в пробирку для запаивания. Для этого конец трубки с гидридом натрия вставляют в более широкую пробирку-приемник и стеклянной палочкой проталкивают в пробирку для запаивания, в которую пропускают по тонкой стеклянной трубке азот или обескислороженный аргон. Пробирку закрывают пробкой и продукт запаивают. При соприкосновении с воздухом гидрид натрия быстро окисляется и может вспыхнуть.

Гидрид натрия, оставшийся в лодочке, почти соответствует составу NaN .

Гидрид натрия — белые гигроскопичные кристаллы, $T_{\text{пл}} = 638^\circ \text{C}$ (под давл.). $T_{\text{разл}} > 400^\circ \text{C}$. Кристаллическая структура подобна NaCl . В ИК-спектрах наблюдается характеристическая частота колебаний $\nu = 1172 \text{ см}^{-1}$.

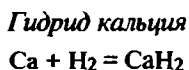


Гидрид калия KH получают по тому же способу, что и гидрид натрия. Гидрид образуется легко при некотором избыточном давлении водорода в реакционном пространстве.

Для создания давления отводящую водород трубку погружают на 25—30 см в цилиндр с минеральным маслом. Глубина погружения трубки определяет величину избыточного давления в реакционном пространстве. При работе под повышенным давлением прибор должен быть абсолютно герметичным. В качестве источника водорода нужно применять баллон с водородом.

Гидрид калия, представляющий собой белое кристаллическое вещество, более реакционноспособен, чем гидрид натрия. На воздухе он самовоспламеняется. Поэтому лучше запаять гидрид в реакторе. Для этого, не прекращая сильного тока водорода, вынимают из реактора лодочку с непрореагировавшим калием. Затем, продув систему индифферентным газом, закрывают реактор пробкой и отпаивают отводящий конец. После этого отпаивают конец, соединенный с источником водорода.

Гидрид калия — белые гигроскопичные кристаллы. $T_{\text{пл}} \approx 400^\circ \text{C}$. В ИК-спектрах наблюдается характеристическая частота колебаний $\nu = 984 \text{ см}^{-1}$.



Для получения этого гидрида металлический кальций, очищенный от оксидов, помещают (см. рис. 6.1) в лодочке 4 в фарфоровую или в кварцевую трубку и, вытеснив из прибора воздух водородом, нагревают металл в токе совершенно сухого и чистого водорода.

Поглощение водорода начинается уже при 300°C , но скорость реакции мала. Поэтому гидрирование лучше вести при 350 — 400°C и заканчивать при 500°C . Чтобы получить примерно 3 г гидрида, реакцию надо вести 1,5—2 ч.

Кальций при указанной температуре остается в твердом состоянии; реакция осуществляется путем диффузии водорода в металл. Если кальций для реакции взят в виде крупных кусочков, время гидрирования нужно немного увеличить. При более высоких температурах про-

исходит разложение гидрида. Так, при 750° С давление водорода над гидридом кальция вследствие диссоциации равно 100 мм рт. ст.

После окончания восстановления гидрид охлаждают в приборе в токе водорода, вынимают лодочку и быстро переносят гидрид в ампулу для запаивания. Полученный гидрид обычно покрыт белым налетом оксида кальция.

Гидрид кальция — белое кристаллическое вещество. Хранить его следует в запаянной ампуле или в склянке с пришлифованной пробкой, залитой парафином.

Является сильнейшим восстановителем и находит применение для получения металлов из их оксидов.

Гидрид кальция — кристаллический порошок белого цвета. $T_{пл} \approx \approx 1000^\circ \text{C}$. $T_{разл} \approx 600^\circ \text{C}$. Разлагается водой, кислотами и спиртами. Кристаллы типа PbCl_2 (с координационным числом 4). В ИК-спектрах характеристическая частота колебаний $\nu = 1299 \text{ см}^{-1}$.

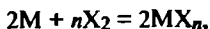
ГЛАВА 7

ГАЛОГЕНИДЫ

7.1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗВОДНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ

Существует несколько методов получения безводных галогенидов.

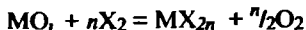
1. Галогенирование простых веществ — нагревание в атмосфере галогена:



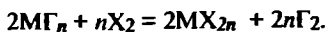
где М — металл; X_2 — молекула галогена.

Этим методом при действии фтора на металлы были получены соединения, приведенные в табл. 7.1.

2. Галогенирование оксидов и солей (галогенидов с галогеном Г меньшей активности, чем X):



или



Чаще всего таким способом получают хлориды (из бромидов и иодидов) и фториды (из хлоридов и др.). Условия эксперимента при получении фторидов приведены в табл. 7.2.

Таблица 7.1. Условия получения фторидов металлов из простых веществ

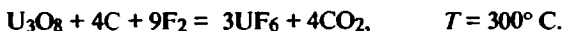
Металл	$T, ^\circ\text{C}$	Фторид	Цвет
Ti	250	TiF ₄	Белый
V	300—350	VF ₅	Тот же
Cr	300—600	CrF ₃ , CrF ₄ , CrF ₆	Коричнево-красный
Mn	300—600	MnF ₃ , MnF ₄	Красный
Fe	300—600	FeF ₃	Зеленый
Co	300—600	CoF ₃	Коричневый
Ni	700	NiF ₂	Зеленый
Cu	500	CuF ₂	Белый
Ag	80	AgF	Тот же
	100—150	AgF ₂	Коричневый
Au	300—600	AuF ₃	Оранжевый
Nb	300—350	NbF ₅	Белый
Ta	300—500	TaF ₅	Желтый
Mo	400	MoF ₆	Белый
W	300	WF ₆	Тот же

Таблица 7.2. Условия получения фторидов металлов из оксидов и галогенидов

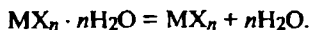
Оксид или соль	$T, ^\circ\text{C}$	Фторид	Цвет
V ₂ O ₅	475	VOF ₃	Желтый
CrO ₃	300	CrF ₅	Красный
Mn ₂ O ₃	300—500	MnF ₃	Тот же
Fe ₂ O ₃	300—500	FeF ₃ (Fe ₂ F ₆)	Зеленый
Co ₂ O ₃	300—500	CoF ₃	Коричневый
CuO	400—500	CuF	Рубиново-красный
FeCl ₃	300—500	FeF ₃ (Fe ₂ F ₆)	Зеленый
NiCl ₂	300—500	NiF ₂	Тот же
CuCl	400—500	CuF ₂	Белый
AgCl	150—200	AgF ₂	Коричнево-черный

3. Галогенирование термостабильных оксидов с углем.

Этим методом получают в промышленности фторид урана(VI) при переработке оксидов:

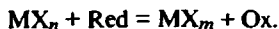


4. Обезвоживание гидратированных солей галогенидов



Метод предпочтителен при синтезе нелетучих галогенидов.

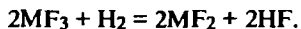
5. Получение галогенидов восстановлением и окислением соответствующих галогенидов с другой степенью окисления:



Так, в промышленности для получения высших фторидов используют фторирование низших фторидов и оксифторидов урана:



При синтезе SrF_2 и EuF_2 применяют водород для восстановления соответствующих трехвалентных фторидов:

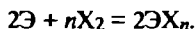


Выбор конкретного метода получения интересующего нас галогенида в лаборатории определяется наличием реагентов, аппаратуры и возможностями обеспечения надлежащих условий безопасности.

7.2. СИНТЕЗ БЕЗВОДНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ ПУТЕМ ГАЛОГЕНИРОВАНИЯ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

7.2.1. Выбор условий синтеза

Выбор оптимальных условий синтеза осуществляют на основании зависимости значений энергий Гиббса от температуры, приведенных на рис. 7.1. Кривые соответствуют реакциям общего вида



Отрезки, отсекаемые на оси ординат, представляют собой изменение энтальпии образования соединения ΔH_f , тангенс угла наклона прямых определяет величину энтропии образования вещества ΔS_f , сплошные линии — экспериментальные результаты, а штриховые — расчетные данные.

Из рис. 7.1 следует, что наибольшее изменение ΔG_T для элементов первой группы Периодической системы в реакции синтеза фторида наблюдается у лития (может вытеснить все выше стоящие на диаграмме металлы из фторидов).

Из анализа графиков зависимостей $\Delta G_T - T$ для металлов первой группы следует, что медь, серебро, золото не взаимодействуют с фтороводородом при высоких температурах (расположены выше HF на диаграмме), а такие металлы как литий, натрий, калий, рубидий и цезий способны реагировать с газообразным HF , образуя фториды. Для получения фторидов Cu , Ag , Au , как видно из рис. 7.1, необходимо использовать фтор.

В общем же случае HF широко и с высоким выходом используется в синтезе фторидов металлов (табл. 7.3).

Как видно из табл. 7.3, синтез фторидов проходит при довольно низких температурах.

Галогениды, в которых металлы имеют высокие степени окисле-

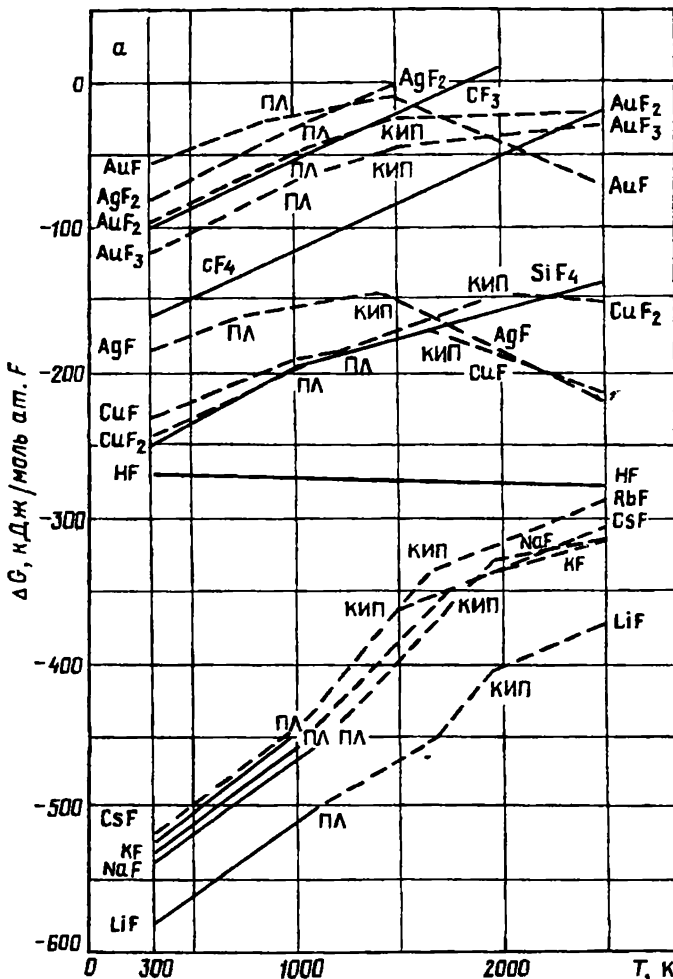
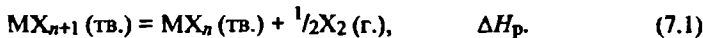
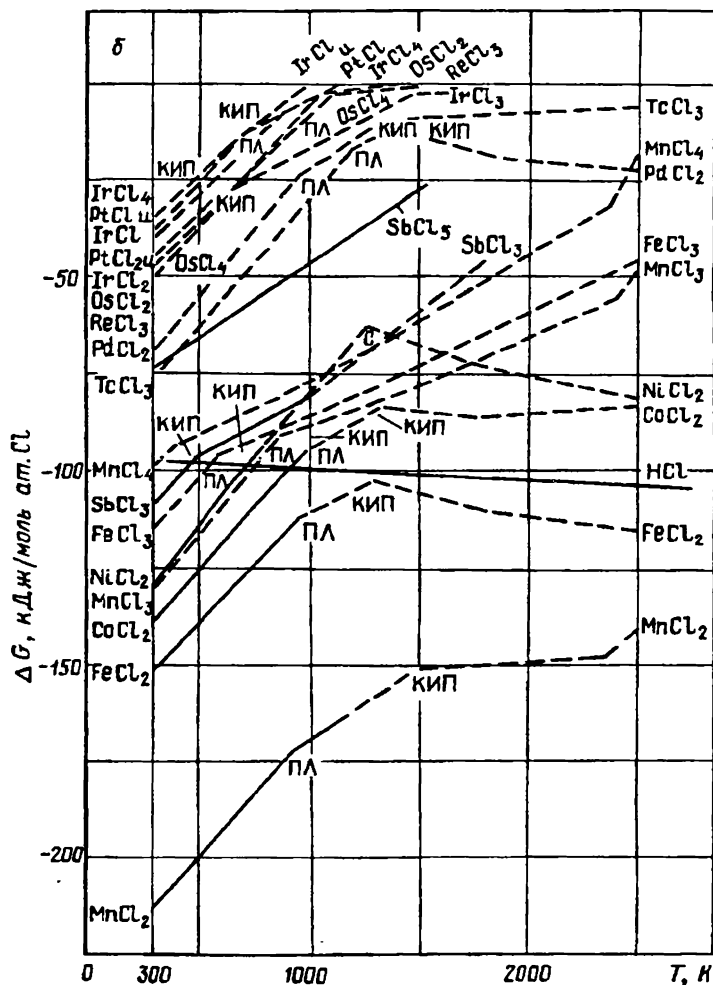


Рис. 7.1. Температурная зависимость энергии Гиббса образования галогенидов

ния, — это обычно фториды. Хлориды, бромиды или иодиды, как правило, разлагаются с образованием галогенида металла с более низкой степенью окисления.

Для обоснования причины высокой стабильности фторидов с высокими степенями окисления по сравнению с другими галогенидами рассмотрим факторы, влияющие на процесс распада твердого галогенида MX_{n+1} на соль MX_n и галоген X_2 :





по реакции $2Э + nX_2 = 2ЭX_n$ (пл — плавление, кип — кипение)

Изменение энтропии этой реакции по экспериментальным данным (см. рис. 7.1) практически не зависит от вида галогена и является постоянной величиной, поэтому вероятность протекания ее можем определить по изменению энтальпии реакции ΔH_p (7.1). Чем больше отрицательная величина ΔH_p , тем меньше стабильность MX_{n+1} .

Из анализа термодинамического цикла Борна — Габера следует, что ΔH_p равно

$$\Delta H_p = \Delta H(\text{MX}_{n+1}) - \Delta H(\text{MX}_n) - I - \Delta H, \quad (7.2)$$

Таблица 7.3. Условия получения фторидов по реакции металла с фтороводородом

Металл	T, °C	Фторид	Металл	T, °C	Фторид
Zn	160	ZnF ₂	Ti	600	TiF ₄
Cd	220	CdF ₂	Zr	225	ZrF ₄
Ga	200	GaF ₃	Hf	225	HfF ₄
Sn	160—200	SnF ₂	M ^{III*}	180—225	MF ₂
Sb	300	SbF ₃			

* M^{III} = Mn, Fe, Co, Ni.

где $\Delta H(MX_{n+1})$, $\Delta H(MX_n)$ — энтальпии образования кристаллических решеток соответствующих галогенидов; I — энтальпия ионизации катионов; ΔH — энтальпия диссоциации галогенида.

Найдем зависимость ΔH_p от заряда и радиуса анионов и катионов. Для этого используем уравнение Капустинского

$$\Delta H_{MX} = \frac{W(n_+ n_-)}{r_{M^{n+}} + r_{X^{n-}}}, \quad (7.3)$$

связывающего энергию образования решеток галогенидов с зарядом ($n_+ n_-$) и радиусом ионов $r_{M^{n+}} r_{X^{n-}}$. Подставив (7.3) в уравнение (7.2), найдем*

$$\Delta H_p = \left[\frac{W(n+1)(n+2)}{r_{M^{(n+1)+}} + r_{X^-}} - \frac{Wn(n+1)}{r_{M^{n+}} + r_{X^-}} \right] - I_{n+1} - \Delta H_f(X^-) \text{ (г.)}, \quad (7.4)$$

где W — постоянная, кДж · пм/моль; $\Delta H_f(X^-)$ (г.) для F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ ионов составляют -270,7; -246,0; -233,9 и -196,6 кДж/моль соответственно.

Продифференцировав (7.4) по радиусу аниона r_{X^-} , найдем, что величина энергии образования галогенидов ΔH_p зависит от радиусов ионов:

$$\frac{\partial \Delta H_p}{\partial r_{X^-}} = -W(n+1) \left\{ \frac{n+2}{[r_{M^{(n+1)+}} + r_{X^-}]^2} - \frac{n}{[r_{M^{n+}} + r_{X^-}]^2} \right\}. \quad (7.5)$$

Если n положительно, то величина $\partial \Delta H_p / \partial r_{X^-}$ меньше нуля, а эн-

* Более подробно об этом см. в книге: Джексон Д. Термодинамические аспекты неорганической химии. Пер. с англ. М.: Мир, 1985. 328 с.

гальпия ΔH_p становится более отрицательной с увеличением радиуса аниона.

Из этого следует, что стабильность низших соединений галогенидов увеличивается с ростом радиуса аниона. Таким образом, при синтезе галогенидов фториды будут получаться с более высокой степенью окисления металла, а иодиды — в основном с низкой степенью окисления.

7.2.2. Общая методика получения фторидов и хлоридов

Синтез галогенидов (из металлов или неметаллов и свободных галогенов) заключается в нагревании металлов (или неметаллов) в атмосфере соответствующего галогена. Металл (или неметалл) чаще всего используют в твердом состоянии и редко — в расплавленном. Галоген применяют в виде газа. Жидкие галогены или их растворы в органических растворителях применяют редко.

Реакции фторирования металлов идут с небольшой скоростью, так как большинство фторидов имеет высокую температуру испарения, поэтому на их поверхности образуются плотные защитные пленки (из фторидов), которые препятствуют дальнейшему взаимодействию реагентов. При получении нелетучих фторидов реакцию проводят в течение длительного времени, а исходные металлы или неметаллы применяют в виде порошка, тем самым увеличивая реакционную поверхность. Безводные фториды металлов редко получают фторированием последних, так как имеются другие, более простые, быстрые, экономичные способы. В частности, нередко используют действие фтора на хлориды или высушивание кристаллогидратов фторидов в токе фтороводорода.

Фтор очень ядовитое вещество, работать с ним необходимо **под тягой!** Поэтому для фторирования обычно используют F_2 , HF, ClF_3 ($T_{кип} = 12^\circ C$), BrF_3 ($T_{кип} = 127^\circ C$), BrF_5 ($T_{кип} = 40,5^\circ C$), для хлорирования — $SnCl_2$, CCl_4 , HCl.

Например, при получении AgF_2 используют соль AgF и ClF_3 , а не фтор. При этом реакция идет при $100^\circ C$, а в случае фтора необходима температура $160^\circ C$ (см. рис. 7.1, а).

Реакции хлорирования (по сравнению с реакциями фторирования) осуществляются более просто, и их широко применяют для получения безводных хлоридов (за исключением хлоридов наиболее активных и благородных металлов).

Существуют легколетучие (легковозгоняемые) и трудновозгоняемые галогениды.

Из анализа данных рис. 7.2 и табл. 7.4 можно определить оптимальный режим проведения галогенирования и выбрать условия, необходимые для разгонки образующихся галогенидов, подбирая соответствующую температуру.

p , мм рт. ст.

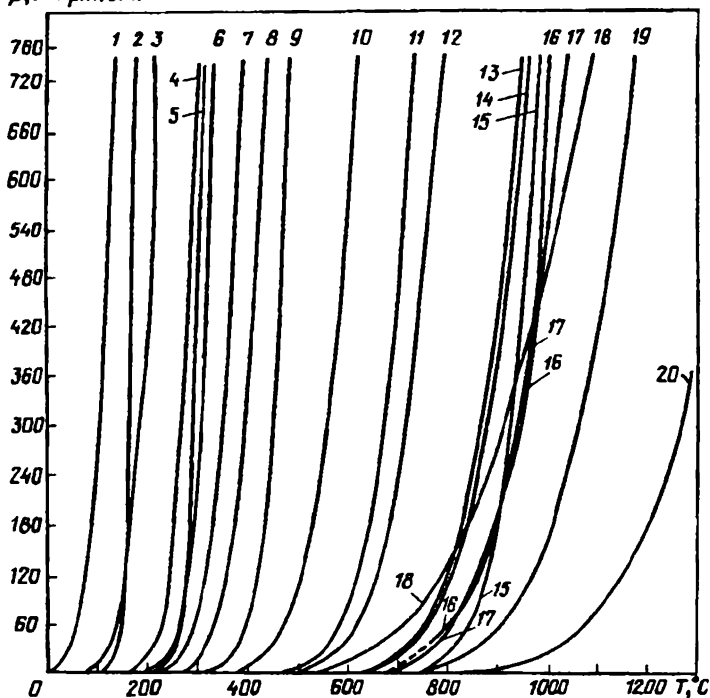


Рис. 7.2. Кривые давления паров хлоридов:

1 — $TiCl_4$; 2 — $AlCl_3$; 3 — $SbCl_3$; 4 — $HgCl_2$; 5 — $FeCl_3$; 6 — $ZrCl_4$; 7 — $TeCl_4$; 8 — $BiCl_3$; 9 — $BeCl_2$; 10 — $SnCl_2$; 11 — $ZnCl_2$; 12 — $TiCl_3$; 13 — $PbCl_2$; 14 — $CdCl_2$; 15 — $NiCl_2$; 16 — $FeCl_2$; 17 — $CoCl_2$; 18 — $CrCl_3$; 19 — $MnCl_2$; 20 — $MgCl_2$

Если процесс галогенирования ведут медленно, то устанавливается равновесие, смещенное в сторону образования галогенидов наиболее стабильных соединений. Для уменьшения количества примесей, переходящих в галогенид, реакцию галогенирования ведут как можно медленнее, первые порции полученного вещества отбрасывают, а весь процесс не доводят до конца. При этом легко галогенируемые примеси удаляются с первыми порциями продукта, а трудно поддающиеся воздействию галогена остаются в непрореагировавшей части исходного вещества.

Получаемые галогениды, как правило, растворяют или адсорбируют галоген. Для его удаления применяют как физические, так и химические методы. Для очистки галогенидов от адсорбируемого хлора продукт нагревают в токе сухого индифферентного газа (азота или CO_2). При очистке галогенидов элементов, которые в условиях опыта не меняют степень окисления, пары полученного галогенсодержащего

Таблица 7.4. Температуры (°С) плавления, кипения (или возгонки) некоторых летучих безводных галогенидов*

M	F ⁻		Cl ⁻		Br ⁻		I	
	T _{пл}	T _{кип}	T _{пл}	T _{кип}	T _{пл}	T _{кип}	T _{пл}	T _{кип}
S ₂ ^{IV}	-133	-15	-77	138	-46		< 90	Разл.
Se ^{IV}	-9,5	-106		196*	Разл.		Разл.	
Te ^{IV}	129,6	290	224	390	Разл.		Разл.	
As ^{III}	-6	62,8	-13 ÷ -20	131,4	31,2	221	144	424
Sb ^{III}	292	376	72,3	221	97	280	170	400
Bi ^{III}	730	900	232	441	218	461	407	439
Si ^{IV}	-90	-95,1*			5,4	154,7	122	287,5
Sn ^{II}	213	—	247	623	232	639	320	714
Sn ^{IV}	> 200	705*	-33,3	113,9	30	205	143,4	348,4
B ^{III}	-127,1	-101,1	-107	12,5	-46	90,8	49,9	
Al ^{III}		~1300*	193	180*	97,5	255	191	382
Ga ^{III}	> 1000	950	77,9	201,3	122,3	279	212	346
Ga ^I	176		172,4		166,7		211	
In ^{III}	1172	> 1200	586	546*	436	371*	210	Разл.
In ^I			225	~ 600	285,2	662	365	700
Tl ^I	327	665	430	860	456	815	440	824
Tl ^{III}	550	Разл.	155	Разл.	Разл.	Разл.	—	—
Be ^{II}	803	—	399 ÷ 425	482—520	488	360*	510	590
Mg ^{II}	1263	2260	712		711			693,5
Cu ^I	—	—	430	1490	492	1345	605	1290
Cu ^{II}	908	—	620	1000*	498	—	—	—
			(расч.)					
Au ^{III}			229	254 (разл.)	—	—	—	—
Zn ^{II}	872	1500	318	721	394	655	446	620
Cd ^{II}	1049	1958	568	967	569	863	381	710
La ^{III}	1430	2330	862	1750	789	1580	778	1405
Ti ^{IV}	400	283	-24,8	136	38,2	230		
Zr ^{IV}	> 600	903*	331	438		357	500 (давл.)	
Hf ^{IV}		1025		435		332	455 (давл.)	
Nb ^V	80	235	204,7	247,4	265,8	348,8	380	Разл.
Fe ^{II}	1100	—	614	1023*	684		592	
Fe ^{III}		> 1000*	308(в Cl ₂)	516 (расч.)				
Co ^{II}	1200	—	735	1049	678*		515 ÷ 520*	
Co ^{III}	600			993*	963*		797*	

* Температура возгонки.

продукта пропускают над соответствующим раскаленным металлом или неметаллом. Этот метод особенно удобен для очистки галогенидов, имеющих при умеренных температурах значительное давление пара.

Для удаления избытка галогена из жидких галогенидов к последним

добавляют порошкообразные металлы и настаивают смесь длительное время, а затем отгоняют галогениды, выбирая соответствующую температуру. Так, хлориды кремния(IV), германия(IV) и VCl_3 можно освободить от избыточного хлора, настаивая с металлической ртутью, а хлорид олова(II) — с оловянной фольгой. Тригалогенид сурьмы SbCl_3 можно отделить от пентахлорида сурьмы настаиванием с металлической сурьмой.

По описанному методу можно получить почти количественный выход в соответствии с уравнением реакции. За редким исключением продукты реакции гигроскопичны, поэтому нужно пользоваться специальными методами хранения.

При получении безводных галогенидов путем галогенирования металлов или неметаллов аппаратное оформление определяется температурами плавления и кипения синтезируемых соединений (табл. 7.4). Хлориды разделяют на две группы: первая — жидкие при нормальных условиях (SiCl_4 , SCl_2 , GeCl_4 , SnCl_4) и легковозгоняющиеся (AlCl_3 , FeCl_3 и некоторые другие) до $400\text{--}550^\circ\text{C}$, вторая — трудновозгоняющиеся (CoCl_2 , NiCl_2 , CrCl_3 и др.).

Легковозгоняющиеся хлориды BeCl_2 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , ZrCl_4 , BiCl_3 , TeCl_4 , FeCl_3 и др. (рис. 7.2 и табл. 7.4) удобно получать в небольших количествах в трех- и четырехколенной стеклянной трубке (рис. 7.3). Помещают 3—4 г металла в виде гранул или стружек в первое колено трубки; сухим хлором, не содержащим кислорода, вытесняют воздух и нагревают первое колено до красного каления. Хлорирование протекает с выделением теплоты. Металл сильно разогревается.

Следует обратить внимание на то, что металл должен быть в достаточно компактном состоянии (стружка, проволока, крупные кусочки). При использовании порошкообразных металлов реакция идет только на поверхности, над которой пропускают хлор, но слишком бурно.

Образовавшийся хлорид возгоняется, его пары выносятся током хлора во второе колено, где они конденсируются. Во время работы нужно следить за равномерным поступлением хлора, который в промывалке должен проходить со скоростью 1—2 пузырька в секунду. Когда реакция началась, металл можно не нагревать. Напомним, что в периоды кратковременных перерывов в подаче хлора металл остывает,

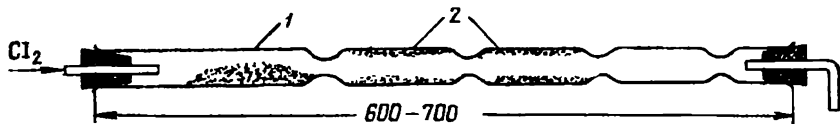


Рис. 7.3. Четырехколенная стеклянная трубка для хлорирования и возгонки хлоридов:

1 — хлорируемое вещество; 2 — возгон

и если его не нагревать, то реакция может прекратиться. Возгоняемый хлорид может закупорить узкую часть трубки. Это место также нужно нагревать (другой горелкой).

Для очистки полученного хлорида его можно перегнать в третье и далее в четвертое колено.

После окончания реакции трубку отсоединяют от источника подачи хлора, неплотно закрывают пробками и запаивают по местам сужений. Для этого используют горелку с насадкой «ласточкин хвост».

В описанной установке можно получать хлориды в значительном количестве, если увеличить длину и диаметр реакционной трубки. Получаемые хлориды могут содержать незначительные количества оксидов и оксихлоридов.

Наиболее трудно возгоняются хлориды бериллия и индия. При их возгонке следует пользоваться дополнительной горелкой, непрерывно нагревая второе колено трубки, и следить за тем, чтобы не образовались пробки в местах сужения трубки.

Легкокипящие хлориды (SiCl_4 , GeCl_4 , SnCl_4 , TiCl_4) получают в четырехколенной трубке (см. рис. 7.3). Из-за летучести значительная часть хлоридов может уноситься из реактора током хлора. Поэтому хлор пропускают с небольшой скоростью. Конденсация идет сразу во втором и третьем коленах. Для улучшения конденсации хлоридов колено нередко охлаждают фильтровальной бумагой, смоченной холодной водой.

Для получения больших количеств жидких хлоридов процесс лучше вести непосредственно в трубке из тугоплавкого стекла или кварца, к которой присоединен холодильник с приемником синтезируемого прекурсора (рис. 7.4).

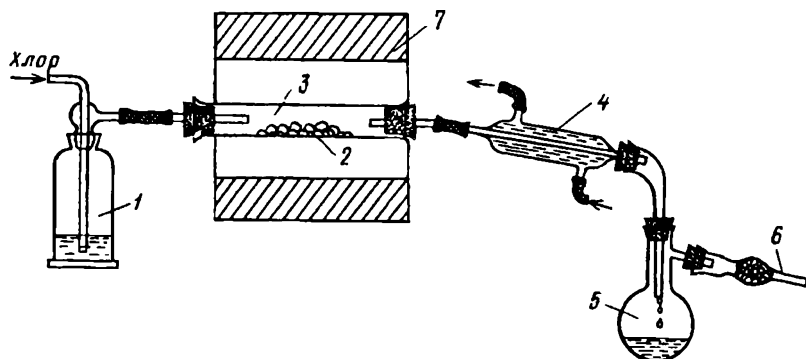


Рис. 7.4. Прибор для получения легковозгоняющихся хлоридов в больших количествах:

1 — счетчик пузырьков (с концентрированной серной кислотой) газа; 2 — хлорируемое вещество; 3 — трубка; 4 — холодильник; 5 — приемник; 6 — хлоркальцевая трубка; 7 — электропечь

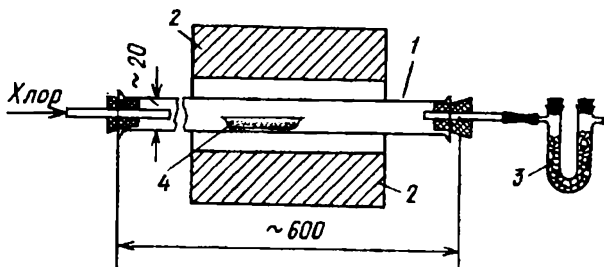


Рис. 7.5. Прибор для получения трудновозгоняющихся хлоридов: 1 — реактор (фарфоровая или кварцевая трубка); 2 — электропечь; 3 — U-образная трубка со щелочью; 4 — лодочка с образцом

Трудновозгоняющиеся хлориды $ZnCl_2$, $CdCl_2$, $CrCl_3$, $MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $MgCl_2$ получают в чистом состоянии в приборе, изображенном на рис. 7.5, с использованием электропечи. Металл (3—4 г) в виде небольших кусочков помещают в фарфоровую или кварцевую лодочку 4 и после вытеснения воздуха из прибора сухим хлором трубку нагревают до $500\text{--}600^\circ\text{C}$, продолжая в течение 2—3 ч пропускать медленный ток хлора. Полученные хлориды остаются в лодочке. При этой температуре внутри хлорида могут находиться остатки металла, особенно если последний был взят в виде крупных кусочков. При хлорировании при $950\text{--}1000^\circ\text{C}$ получают чистые хлориды. Выходящий хлор поглощается в поглотительных сосудах 3. Их может быть несколько.

Для обогрева реактора (см. рис. 7.4) применяют электропечь. Ее нагревают до соответствующей температуры, проводя хлорирование металла при пропускании тока хлора со скоростью один пузырек в секунду. Время хлорирования 2—2,5 ч.

Все приведенные выше установки рассчитаны на получение небольших количеств хлоридов. Если нужно получить 15—20 г хлорида и более, то используют установку, где вся реакционная трубка должна находиться в электропечи, чтобы в ней не конденсировался хлорид. На конце реактора укрепляют приемник через прокладку из шнурового асбеста. Ток хлора, обеспечивающий перенос хлорида в приемник, должен быть достаточным (100 мл за 10 мин). При этом часто расходуются не весь подаваемый хлор. Поэтому хлорирование ведут под тягой или конец реактора соединяют с хлоропоглотителем, который заполняют битым стеклом, смоченным 20%-м раствором КОН.

Хлориды кобальта, никеля, хрома, марганца, магния трудно возгоняются, поэтому температуру электропечи при их получении поддерживают около 850°C . При получении хлорида магния температура хлорирования должна быть около 640°C , поскольку уже при 650°C металл плавится, быстро разрушая (металлический магний восстанавливает SiO_2 и другие оксиды) кварцевые и фарфоровые лодочки.

Поскольку хлориды ряда металлов (кобальта, никеля, марганца)

гигроскопичны, для их удаления исходную трубку охлаждают в слабом токе хлора. С поверхности такой трубки кристаллический осадок хлоридов снимают с помощью стеклянной палочки в ампулу, которую быстро запаивают. При перенесении в ампулу они все же поглощают незначительное количество влаги.

7.2.3. Идентификация галогенидов

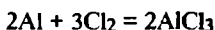
Для идентификации полученных галогенидов обычно используют различные параметры: $T_{пл}$, $T_{кип}$ (см. табл. 7.4), плотность и др. Наиболее плодотворно использование ИК-спектроскопии (обычно в спектре имеется ряд характеристических пиков, по которым можно судить о структуре, строении и симметрии молекул газообразных, жидких и твердых неорганических галогенидов (табл. 7.5).

В частности, в спектрах гексагалогенидов S, Se, Te, Mo, W, V, Nb, Mn и др., имеющих структуру октаэдра, отчетливо проявляются 6 основных частот колебаний; в спектрах пентагалогенидов наблюдается 8 линий, в спектрах тетрагалогенидов со структурой тетраэдра должно быть 4 частоты. Тригалогениды имеют пирамидальную структуру MX_3 , поэтому их тоже характеризует 4 частоты колебаний.

По ИК-спектрам можно судить даже о чистоте препарата.

7.2.4. Получение индивидуальных безводных хлоридов

Хлорид алюминия

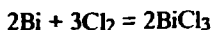


Помещают 3—4 г алюминия (в виде кусочков проволоки или стружки, предварительно обезжиренных эфиром) в первое колено трехколенной трубки (см. рис. 7.3). После вытеснения из реакционной системы воздуха сухим и чистым хлором алюминий нагревают до 350—400° С. Возгон хлорида алюминия осаждается во втором колене.

Для очистки $AlCl_3$ его перегоняют (при слабом токе хлора) в третье колено, которое затем для хранения препарата запаивается, поскольку полученная соль гигроскопична.

Хлорид алюминия — бесцветные прозрачные кристаллы (в форме гексагональных пластинок). Структура моноклинная, псевдогексагональная: $a = 0,592$ нм, $b = 1,022$ нм, $c = 0,616$ нм, $\beta = 108^\circ$. $T_{пл} = 193^\circ$ С, $T_{кип} = 196^\circ$ С (под давлением), $T_{возг} = 180^\circ$ С; $d = 2,465$ г/см³, $d_{ж}^{200} = 1,31$ г/см³.

Хлорид висмута(III)



Измельченный висмут (5—6 г) в виде гранул помещают в первое колено

Таблица 7.5. Характеристические частоты ν колебаний (см^{-1}) в ИК-спектрах галогенидов

Октаэдр MX_6	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6
SeF_6	708	662	780	437	405	260
MoF_6	741	643	741	264	306	190
WF_6	769	670	712	256	322	216
OsF_6	733	632	720	268	252	230

Квадратная пирамида MX_5	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	ν_6	ν_7	ν_8
PCl_5	395	370	441	301	581	281	100	261
SbCl_5	356	307	371	154	395	172	72	166
NbCl_5	500	412	420	153	355	170	106	200
SbF_5	667	264	295	212	713	491	97	228
PF_5	817	640	948	576	1025	534	514	301

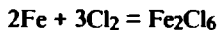
Тетраэдр MX_4	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	Тетраэдр MX_4	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
SiF_4	800	268	1010	390	ZrCl_4	358	102	421	112
SiCl_4	424	150	621	221	VCl_4	383	128	475	128
SiBr_4	249	90	487	137	SnCl_4	368	106	403	131
SiI_4	168	63	405	94	SnBr_4	220	64	279	88
ZnF_4	725	175	668	190	SnI_4	149	47	216	63

Пирамида MX_3	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	MX_2	ν_1	ν_2	ν_3
SbF_3	666	280	622	210	NiF_2	550	71	780
SbCl_3	377	164	356	128	NiCl_2	346	51	515
SbBr_3	254	101	245	81	NiBr_2	206	40	397
PF_3	892	487	860	344	NiI_2	150	35	348
PCl_3	507	260	494	189	CoF_2	550	71	707
PBr_3	392	161	392	116	CoCl_2	332	49	493
PI_3	303	111	325	79	CoBr_2	206	40	396
AsF_3	707	341	644	274	CoI_2	150	35	348
AsCl_3	412	194	307	155	ZnF_2	551	132	687
AsBr_3	284	161	275	98	ZnCl_2	358	100	516
AsI_3	216	94	221	70	ZnBr_2	222	65	413
BiCl_3	288	130	242	100	ZnI_2	153	54	340
BiBr_3	196	103	169	90	CdF_2	500	122	580
BiI_3	145	90	115	71	CdCl_2	330	85	427
AlF_3	646	266	940	251	CdBr_2	202	53	315
AlCl_3	350	215	610	130	CdI_2	147	43	265

трубки (см. рис. 7.3). После вытеснения из реакционной системы воздуха током сухого хлора металлический висмут нагревают в токе хлора при 460—500° С. Образующийся хлорид конденсируется во втором колене трубки. Для очистки его перегоняют (в слабом токе хлора) в третье колено. Хлор вытесняют сухим диоксидом углерода и колено запаивают (на воздухе хлорид расплывает).

Хлорид висмута(III) — бесцветные кристаллы. $T_{\text{пл}} = 232^\circ \text{С}$, $T_{\text{кип}} = 441^\circ \text{С}$; $d = 4,75 \text{ г/см}^3$. Можно идентифицировать по ИК-спектрам (см. табл. 7.5).

Хлорид железа(III)

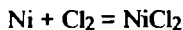


Металлическое железо (4—5 г) в виде стружки или проволоки помещают в первое колено трубки (см. рис. 7.3). После вытеснения воздуха из реакционной системы железо нагревают до 300—400° С в токе хлора.

Образующийся хлорид железа(III) конденсируется во втором колене (не допускать перерыва в подаче хлора и закупорки сужения трубки!).

Хлорид железа Fe_2Cl_6 представляет собой парамагнитные гигроскопичные гексагональные темно-красные кристаллы с зеленоватым оттенком. Кристаллическая структура гексагональная: $a = 0,606 \text{ нм}$, $c = 1,738 \text{ нм}$, $T_{\text{пл}} = 308^\circ \text{С}$ (в атмосфере хлора), $T_{\text{кип}} = 316^\circ \text{С}$; $d = 2,898 \text{ г/см}^3$. В ИК-спектрах имеются характеристические частоты поглощения 504, 468, 397, 268 см^{-1} .

Хлорид никеля(II)

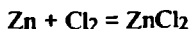


В лодочку вносят 5—6 г никеля (в виде порошка или стружки) и помещают ее в трубку (см. рис. 7.5). Хлорирование ведут при 800—850° С. Хлорид остается в лодочке (гигроскопичен). Соль стряхивают в ампулу, которую запаивают.

Хлорид никеля(II) — зеленовато-желтые кристаллы. Тригональная кристаллическая структура типа CdCl_2 : $a = 0,354 \text{ нм}$, $c = 1,734 \text{ нм}$. $T_{\text{пл}} = 217^\circ \text{С}$, $T_{\text{кип}} = 1001^\circ \text{С}$, $T_{\text{возг}} = 970^\circ \text{С}$; $d = 3,521 \text{ г/см}^3$.

В ИК-спектрах 3 характеристические полосы поглощения (см. табл. 7.5).

Хлорид цинка

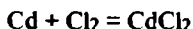


В первое колено кварцевой трубки (см. рис. 7.3) помещают 5—6 г цинка и, пропуская ток сухого хлора, нагревают указанный металл до 700° С. Образование и возгонка соли протекают с достаточной скоростью. При повышении температуры свыше 700° С вместе с солью перегоня-

ются пары цинка, что можно обнаружить во втором колене по окрашиванию жидкой соли. При необходимости хлорид можно подвергнуть вторичной перегонке сухим током хлора в третье колено, которое по мере наполнения запаивают, поскольку соль очень гигроскопична.

Хлорид цинка — бесцветные кристаллы. Кристаллическая структура — искаженный тетраэдр. $T_{пл} = 315 - 326^\circ \text{C}$, $T_{кип} = 733^\circ \text{C}$; $d = 2,91 \text{ г/см}^3$. В ИК-спектрах имеется 3 характеристические полосы поглощения (см. табл. 7.5).

Хлорид кадмия

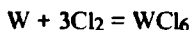
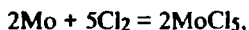


В первое колено тугоплавкой трубки (см. рис. 7.3) помещают 3—4 г кадмия и металл, пропуская ток сухого хлора, нагревают в интервале температур $600-700^\circ \text{C}$. Возгон хлорида кадмия собирают во втором колене. При более низких температурах соль остается в зоне реакции.

Хлорид кадмия — бесцветные пластинки.

Тригональная кристаллическая структура типа CaCl_2 : $a = 0,3846 \text{ нм}$, $c = 1,748 \text{ нм}$. $T_{пл} = 568^\circ \text{C}$, $T_{кип} = 967^\circ \text{C}$; $d = 4,049 \text{ г/см}^3$. В ИК-спектрах проявляется 3 характеристические частоты поглощения (см. табл. 7.5).

Хлорид молибдена (V) и хлорид вольфрама (VI), не содержащие оксихлоридов



Для получения перечисленных хлоридов в чистом виде необходимо предварительно удалить с их поверхности оксидные пленки. Для хлорирования применяют тщательно осушенный и не содержащий кислорода газообразный хлор. Берут 3—4 г молибдена или вольфрама, помещают в стеклянную трубку для хлорирования (см. рис. 7.3) и пропускают при $400-500^\circ \text{C}$ сухой хлороводород (до прекращения образования возгона оксихлоридов). Дальнейшим нагреванием реактора в токе хлороводорода отгоняют оксихлориды так, чтобы пары их удалились через отводную трубку. Затем хлороводород вытесняют хлором, очищенным от кислорода и паров воды, и металл нагревают в токе хлора до $400-500^\circ \text{C}$. Образующиеся MoCl_5 и WCl_6 конденсируются во втором колене в виде темных кристаллов. Для очистки их можно перегнать, нагревая в токе хлора, в следующее колено трубки (если она четырехколенная).

Другой метод, дающий при тщательном выполнении совершенно чистый продукт, — хлорирование в приборе, изображенном на рис. 7.6.

Используют металлы, полученные из оксидов восстановлением их водородом. Порошкообразный молибден хлорируется с большей скоростью, но при работе с ним нужно учитывать его легкую окисляемость с поверхности.

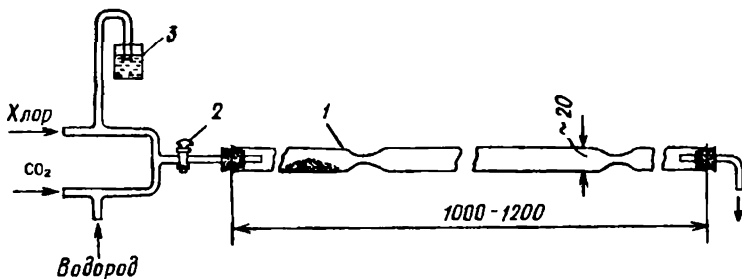


Рис. 7.6. Прибор для получения хлорида молибдена(V):
1 — реактор; 2 — кран; 3 — затвор

Помещают 3—4 г металла в первое колено реакционной трубки из тугоплавкого стекла и, вытеснив воздух водородом, прокалывают содержимое ее в токе H_2 . При этом происходит восстановление следов оксидов металла. Затем водород вытесняют CO_2 и проводят хлорирование, т. е. нагревают трубку, где находится металл, до темно-красного каления и одновременно пропускают ток хлора. Получающийся $MoCl_5$ или WCl_6 возгоняется и переходит во второе колено трубки. Иногда используют четырехколенную трубку, причем в токе хлора возгоняют хлорид в третье ее звено, где продукт запаивают.

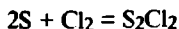
Помимо хлоридов в трубке остается хлор. В случае надобности его вытесняют диоксидом углерода и полученный хлорид запаивают в трубке для хлорирования.

Водород и CO_2 тщательно осушают, пропуская через промывную склянку с серной кислотой, а затем через колонки, содержащие P_4O_{10} .

Пентахлорид молибдена $MoCl_5$ — черные кристаллы. Кристаллическая структура моноклинная: $a = 1,731$ нм, $b = 1,781$ нм, $c = 0,6079$ нм, $\beta = 95,7^\circ$. $T_{пл} = 203^\circ C$, $T_{кип} = 269^\circ C$; $d = 2,927$ г/см³. В ИК-спектрах наблюдается 8 частот поглощения (см. табл. 7.5).

Гексахлорид вольфрама WCl_6 — сине-черные кристаллы. $T_{пл} = 283^\circ C$, $T_{кип} = 340^\circ C$. Водой, влажным воздухом разлагается до образования оксихлоридов. В ИК-спектрах наблюдается 6 частот поглощения, близких к частотам WF_6 (см. табл. 7.5).

Хлорид серы(I)



Черенковую серу (10—12 г) помещают в колбу Вюрца 1 (рис. 7.7), нагревают до 125—130° С и пропускают через прибор сухой хлор. Образующийся хлорид отгоняется, конденсируется в холодильнике 2 и стекает в приемник 3 (в виде красно-бурой жидкости). Чистота получаемого вещества зависит от скорости подачи хлора. При избытке пос-

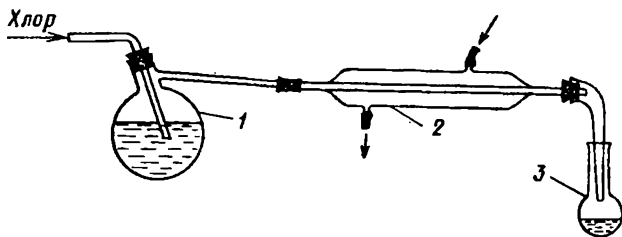


Рис. 7.7. Прибор для получения хлорида серы(II):

1 — колба Вюрца; 2 — холодильник; 3 — приемник

ледного продукт загрязняется хлоридом серы(II), при недостатке — серой. Процесс не доводят до полного израсходования серы, чтобы избежать загрязнения продукта хлоридами, образовавшимися из примесей. Практически получить хлорированием сразу S_2Cl_2 не удастся. Для очистки хлорид смешивают с небольшим количеством серы, перегоняют и выделяют фракцию, кипящую при $137^\circ C$.

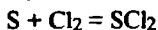
Небольшие количества S_2Cl_2 можно получить в трехколенной трубке (см. рис. 7.3). В первое ее колено помещают 2—3 г серы и последнюю хлорируют. Продукт собирается во втором колене. В четырехколенной трубке S_2Cl_2 можно перегнать в третье колено и там же его запаять. Для получения чистого продукта разгонку нужно проводить в колонке с насадкой.

Чистый препарат представляет собой жидкость золотисто-желтого цвета с удушливым запахом. Хранить его следует в запаянной ампуле, поскольку под действием влаги он подвергается гидролизу.

Моноклорид серы — золотисто-желтая маслянистая жидкость.

$$T_{пл} = -77^\circ C, T_{кип} = 138^\circ C; d = 1,84 \text{ г/см}^3.$$

Хлорид серы(II)



В круглодонную колбу вместимостью 100—150 см³, снабженную вертикальным холодильником, помещают 15—20 г серы. Верхнюю часть холодильника закрывают пробкой, в которую вставлена трубка, подсоединенная к склянке Тищенко с серной кислотой, что предупреждает попадание в прибор влаги из воздуха. Колбу с серой подогревают и пропускают сухой хлор до тех пор, пока сера полностью не прореагирует с образованием SCl_2 . Затем в колбу добавляют 0,01 г железа или $FeCl_3$. Пропускают еще некоторое время хлор и колбу охлаждают до $20^\circ C$. В жидкость для стабилизации добавляют несколько капель PCl_5 (или в крайнем случае несколько крупинок фосфора). Для очистки смесь перегоняют через фракционную колонку и отбирают фракцию,

кипящую при 55—62° С. Для дальнейшей очистки и стабилизации жидкости к последней добавляют несколько капель PCl_3 и перегоняют при 59° С. В присутствии следов PCl_3 SCl_2 сохраняется в течение нескольких дней. Разложение сопровождается образованием S_2Cl_2 и хлора. Из образовавшейся смеси перегонкой можно снова выделить чистый продукт, так как S_2Cl_2 кипит при 137° С. При 6—20° С SCl_2 можно также получить хлорированием S_2Cl_2 .

Дихлорид серы SCl_2 , представляя собой гранатово-красную жидкость с удушливым запахом, от действия влаги разлагается. Препарат хранят в запаянной ампуле или в склянке с шлифованной пробкой вдали от нагревательных приборов.

Препарат имеет $T_{\text{пл}} = -423^\circ \text{C}$, $T_{\text{кип}} = 177^\circ \text{C}$; $d = 1,888 \text{ г/см}^3$. В ИК-спектрах 3 частоты поглощения: 535, 525 и 208 см^{-1} .

Хлориды фосфора(III) и (V)



Для получения нескольких кубических сантиметров хлорида фосфора(III) используют трубку, изображенную на рис. 7.3, в которую помещают для хлорирования 3—4 г красного фосфора, смешанного с колечками, нарезанными из стеклянных трубок небольшого диаметра. Хлорирование ведут медленно (после небольшого нагревания трубки до 100—120° С). При хлорировании происходит выделение больших количеств теплоты, и красный фосфор может испаряться и конденсироваться в виде белого фосфора, обладающего высокой реакционной способностью. Работу следует проводить обязательно под тягой.

Хлорид PCl_3 — бесцветная жидкость, кипящая при 76° С. На воздухе подвергается гидролизу с образованием удушливого дыма. Если в жидкости PCl_3 выпадают кристаллы, то это указывает на присутствие в ней непрореагировавшего хлора, который образует PCl_5 . Получать PCl_3 в значительных количествах не рекомендуется.

Трихлорид фосфора — жидкость. $T_{\text{пл}} = -94^\circ \text{C}$, $T_{\text{кип}} = +75^\circ \text{C}$; $d = 1,762 \text{ г/см}^3$. В ИК-спектре наблюдаются 4 частоты поглощения (см. табл. 7.5).

Хлорид фосфора(V) получают при хлорировании PCl_3 . Жидкий хлорид фосфора(III) наливают в пробирку (под тягой!) и пропускают через нее хлор, опустив трубку, предназначенную для подвода газообразного хлора, в жидкость. Постепенно из жидкости начинают выпадать кристаллы PCl_5 , а затем вся жидкость превращается в кристаллическую массу. Для удаления адсорбированного хлора пробирку присоединяют к вакуумному насосу и выдерживают 5—10 мин под небольшим вакуумом. Затем хлорид фосфора(V) нагревают до 80—100° С и еще выдерживают несколько минут под вакуумом. Возгоняется PCl_5 при температуре 160° С с частичным отщеплением хлора. Во

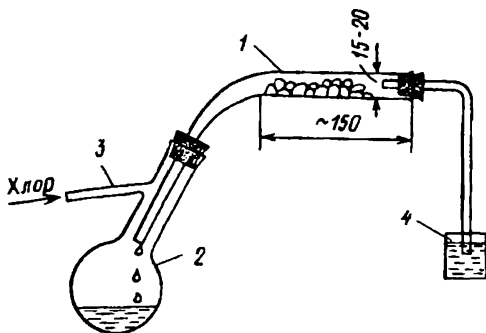
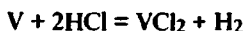


Рис. 7.8. Прибор для получения хлорида сурьмы(V):
1 — реактор; 2 — приемник; 3 — трубка, подводящая хлор; 4 — затвор

влажном воздухе PCl_5 быстро подвергается гидролизу. Хранят его в склянке с пришлифованной и залитой парафином пробкой или в запаянной ампуле.

Пентахлорид фосфора — белые кристаллы; $T_{\text{пл}} = 100^\circ \text{C}$, $T_{\text{кип}} = 148^\circ \text{C}$; $d = 1,583 \text{ г/см}^3$. В ИК- и КР-спектрах 8 характеристических частот поглощения (см. табл. 7.5).

Хлорид ванадия(II)

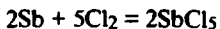


Хлорид ванадия получают действием хлороводорода на металлический ванадий в трубчатой печи при 1000°C . Измельченный ванадий помещают в кварцевой лодочке в трубку, изготовленную из кварца (см. рис. 7.5). Образующийся VCl_2 начинает возгоняться уже при 900°C и оседает в виде листочков светло-зеленого цвета на более холодных стенках трубки.

Хлорид ванадия гигроскопичен, и поэтому после охлаждения продукта его нужно быстро снять со стенки трубки, перенести в пробирку и запаять.

Хлорид ванадия — зеленые кристаллы, имеющие гексагональную структуру $a \approx 0,360 \text{ нм}$, $c = 0,584 \text{ нм}$. $T_{\text{пл}} = 1000^\circ \text{C}$, $T_{\text{кип}} = 1377^\circ \text{C}$; $d = 3,23 \text{ г/см}^3$.

Хлорид сурьмы(V)



Хлорирование металлической сурьмы проводят в приборе, изображенном на рис. 7.8. Мелкие кусочки металла — гранулы (10 г) — помещают в реактор 1, один конец которого опущен в колбу Вюрца 2, служащую приемником жидкого препарата пентахлорида сурьмы, а другой закрыт корковой пробкой с отводной трубкой, опущенной в серную кислоту. Через газоподводящую трубку 3 в прибор пропускают

хлор. Вытесняют воздух и, продолжая пропускать слабую струю хлора, немного подогревают сурьму. Смесь образующихся хлоридов сурьмы стекает в приемную колбу 2. Узкий конец трубки реактора должен иметь в диаметре не менее 7—8 мм, чтобы продукты реакции могли стекать свободно.

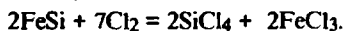
Продукт состоит в основном из SbCl_5 и небольшой примеси SbCl_3 . Для перевода SbCl_3 в SbCl_5 полученную жидкость в колбе-приемнике обрабатывают сухим хлором. Для этого, отсоединив трубку от реактора и источника хлора, закрывают ее пробкой со вставленной в нее длинной трубкой, которую и соединяют с источником газообразного хлора. Последний пропускают до тех пор, пока хлор не перестанет поглощаться.

Полученный продукт может содержать в небольших количествах оксихлориды сурьмы и растворенный хлор (последний удаляется пропусканием через продукт слабой струи сухого воздуха). Для окончательной очистки хлорид сурьмы(V) перегоняют в глубоком вакууме, так как при перегонке в нормальных условиях происходит частичная диссоциация вещества на SbCl_3 и хлор. Под действием влаги SbCl_5 подвергается гидролизу.

Пентахлорид сурьмы — бесцветная жидкость, сильно дымящая на воздухе. $T_{\text{пл}} = 3^\circ \text{C}$, $T_{\text{кип}} = 68^\circ \text{C}$ (при 14 мм рт. ст.); $d = 2,35 \text{ г/см}^3$. В ИК-спектрах наблюдается 8 частот поглощения (см. табл. 7.5).

Хлорид кремния(IV)

Поскольку элементный кремний — довольно редкий продукт, обычно в качестве исходного вещества при получении SiCl_4 используют высокопроцентный ферросилиций:



Измельченный ферросилиций (50—100 г) помещают в фарфоровую или кварцевую трубку 1 (рис. 7.9). К одному концу трубки 1 присоединяют стеклянный конденсатор 2 для улавливания FeCl_3 , другой конец соединяют с источником хлора. Соединение приемника с трубкой осуществляется при помощи волокнистого асбеста, к которому надо примешать небольшое количество белой глины. Конденсатор 2 соединен с холодильником 3 и приемником 4 для SiCl_4 . Приемник сообщается с наружным пространством через хлоркальциевую трубку 5.

Воздух из прибора вытесняют хлором и трубку 1 нагревают до 600°C , пропуская сухой и свободный от кислорода хлор. Когда в конденсаторе появится FeCl_3 , нагревание трубки следует уменьшить, так как при достаточной скорости пропускания хлора выделяющейся при реакции теплоты бывает достаточно для поддержания нужной скорости хлорирования.

Если FeCl_3 конденсируется в конце трубки, его осторожно перегоняют в широкую часть конденсатора 2, нагревая концевую ее часть

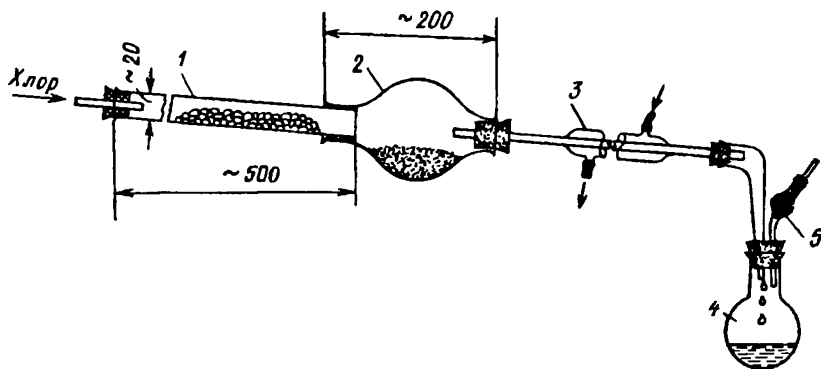


Рис. 7.9. Прибор для получения хлорида кремния(IV):

1 — реактор (фарфоровая или кварцевая трубка); 2 — конденсатор; 3 — холодильник; 4 — приемник; 5 — хлоркальциевая трубка

пламенем горелки, а конденсатор, чтобы SiCl_4 не конденсировался в нем, нагревают до 60°C .

При большой скорости тока хлора, а также в случае, если приемник для FeCl_3 сильно нагрет, значительное количество FeCl_3 попадает в холодильник 3, что может привести к его закупорке.

Продукт содержит некоторое количество FeCl_3 и растворенный хлор. Для очистки продукт перегоняют, настаивают с металлической ртутью и вторично перегоняют, после чего запаивают трубку.

Необходимо помнить, что жидкий тетрахлорид кремния и его пары разрушают резину, поэтому при работе с ним следует употреблять корковые пробки или соединения на шлифах.

Тетрахлорид кремния — бесцветная жидкость; $T_{\text{пл}} = -70^\circ \text{C}$, $T_{\text{кип}} = -57^\circ \text{C}$; $d = 2,362 \text{ г/см}^3$. В ИК-спектре имеются характеристические частоты поглощения (см. табл. 7.5).

7.3. ПОЛУЧЕНИЕ БЕЗВОДНЫХ БРОМИДОВ И ИОДИДОВ

7.3.1. Общая методика

Пары брома и особенно иода взаимодействуют с простыми веществами с выделением меньшей энергии, чем хлор и фтор. Все закономерности, ранее рассмотренные при получении хлоридов, справедливы и для бромирования и иодирования. Однако они имеют ряд специфических особенностей, что находит отражение в аппаратурном оформлении синтезов.

В частности, необходимо обеспечить подвод брома и иода к веществу. В большинстве случаев это осуществляется газом-переносчиком. Для этой цели используют аргон, азот. Дioxid углерода используют лишь в случаях, когда этот газ не взаимодействует с металлом.

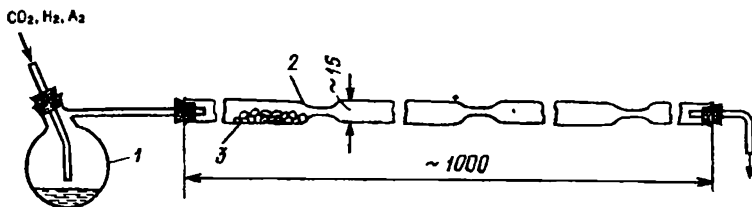


Рис. 7.10. Прибор для получения легкоиспаряющихся бромидов: 1 — колба с бромом; 2 — реактор (четырёхколенная стеклянная трубка); 3 — бромлируемое вещество

При галогенировании металлов (титана, циркония, ванадия, хрома и некоторых других), обладающих большим сродством к кислороду, может происходить окисление, а образующиеся на поверхности оксиды бромированию и иодированию не подвергаются.

В отличие от хлоридов (см. табл. 7.4) бромиды и особенно иодиды имеют более высокие температуры испарения и конденсации. Это также нужно учитывать при выборе аппаратуры.

Простейший прибор для получения бромидов приведен на рис. 7.10. Безусловно, в зависимости от стоящей задачи он может быть изменен. При получении бромидов, испаряющихся при высоких температурах, стеклянную трубку заменяют на фарфоровую или кварцевую. Для обогривания реактора используют электрическую трубчатую печь. Соотношение между газом-носителем и бромом в установке можно регулировать, меняя степень погружения газоподводящей трубки в колбу. Вместо колбы можно применить промывалку Дрекселя, заполненную бромом, или колбу Вюрца (обогреваемую водяной баней), в которую отмеренное количество брома вводят каплями.

Иод в реакционное пространство вводят также с помощью газа-носителя (аргона, азота или CO_2). Иод помещают в специальное приспособление (пробирку на шлифе), которое можно поворачивать вокруг оси и так постепенно высыпать иод в реактор (рис. 7.11).

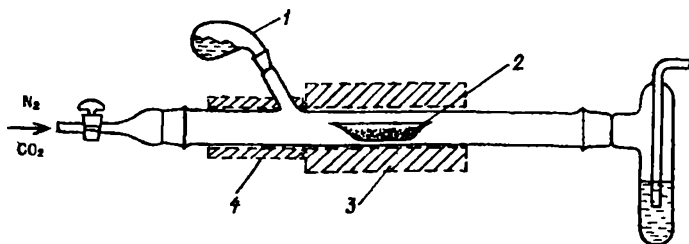
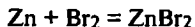


Рис. 7.11. Лабораторный прибор для получения иодида кремния: 1 — приспособление для введения иода; 2 — лодочка с кремнием; 3 и 4 — электропечи

7.3.2. Получение индивидуальных бромидов и иодидов

Бромид цинка



В реактор помещают 6,5 г цинка, а в колбу наливают 10 мл брома (см. рис. 7.10). В качестве переносчика брома применяют аргон или азот. Применять CO_2 не следует, так как он частично окисляет цинк. Цинк используют в виде гранул. Температура бромирования около 400°C . При $419,5^\circ\text{C}$ цинк плавится, и над расплавленным металлом возможны проскоки брома, который загрязняет ZnBr_2 . Во время работы нужно следить за тем, чтобы образующийся бромид не скапливался в местах сужений. Для этого их нужно прогревать горелкой.

Полученный препарат запаивают во втором и третьем коленах трубки.

Бромид цинка — бесцветное кристаллическое вещество с тетрагональной структурой. $T_{\text{пл}} = 394^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 556^\circ\text{C}$, $T_{\text{возг}} = 500\text{—}550^\circ\text{C}$; $d = 4,219\text{ г/см}^3$.

Бромид алюминия

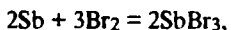


В реактор (см. рис. 7.10) помещают 3 г алюминиевых стружек или мелконарезанной алюминиевой проволоки. Нагревая реактор пламенем горелки до $350\text{—}400^\circ\text{C}$, пропускают над металлом обескислороженный аргон и пары брома. Для этого в перегонную колбу, нагретую на кипящей водяной бане, осторожно приливают (по каплям!) 10 мл брома из капельной воронки. Образующиеся пары брома поступают в реактор и взаимодействуют с алюминием с образованием AlBr_3 , который стекает в приемник. В качестве приемника лучше использовать ампулу, которую затем можно запаять. Поскольку бромид алюминия плавится при $97,5^\circ\text{C}$, отходящий конец трубки для бромирования нужно прогревать горелкой.

Для получения небольших количеств AlBr_3 бромирование удобно проводить в трех- или четырехколенной стеклянной трубке, поместив алюминий в первом колене трубки и собирая синтезируемый препарат во втором и третьем коленах, где его можно и запаять. Применяя четырехколенную трубку, можно очистить бромид от растворенного брома, возгоняя его в четвертое колено в атмосфере CO_2 .

Бромид алюминия (Al_2Br_6) — бесцветные расплывающиеся пластинки. $T_{\text{пл}} = 97,5^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 264^\circ\text{C}$; $d = 3,01\text{ г/см}^3$. Структура моноклинная с параметрами решетки $a = 1,02\text{ нм}$, $b = 1,194\text{ нм}$, $c = 0,644\text{ нм}$. $\beta = 111^\circ$. В ИК-спектрах наблюдаются следующие частоты поглощения: 491, 407, 291, 204, 176, 140, 112 и 73 см^{-1} .

Бромид сурьмы(III) и бромид висмута(III)



Соответственно 4—5 г сурьмы или висмута помещают в первое колено четырехколенной трубки (см. рис. 7.10) и нагревают пламенем горелки до 400—450° С в токе паров брома, полученного пропусканием сухого CO₂ через колбу, в которую налито 5—6 мл брома. Образующиеся бромиды (SbBr₃ или BiBr₃) перегоняются в следующее колено трубки, где конденсируются в виде желтоватой кристаллической массы.

Очистка бромидов от брома и других примесей производится путем возгонки. Прекратив ток брома, всю трубку прогревают для удаления следов брома до 200—250° С (в токе CO₂), а затем после некоторого охлаждения нагревают второе колено с бромидом висмута до 300—350° С (с бромидом сурьмы до 270° С), пропуская слабый ток CO₂. Продукт собирают в последнем колене трубки, где его и запаивают.

Бромиды, полученные по описанному способу, могут содержать незначительное количество оксидбромидов. Для получения чистого продукта трибромид висмута нужно возогнать в вакууме при температуре около 350° С, трибромид сурьмы — при 250—270° С.

Трибромид сурьмы — бесцветные кристаллы с ромбической решеткой. $T_{\text{пл}} = 96,6^\circ \text{C}$, $T_{\text{кип}} = 289^\circ \text{C}$; $d = 4,148 \text{ г/см}^3$. В ИК-спектрах наблюдаются 4 частоты поглощения: 377, 356, 164 и 128 см⁻¹.

Трибромид висмута — желтые кристаллы, расплывающиеся на воздухе. $T_{\text{пл}} = 219^\circ \text{C}$, $T_{\text{кип}} = 461^\circ \text{C}$; $d = 5,65 \text{ г/см}^3$. В ИК-спектрах наблюдаются 4 частоты поглощения: 288, 242, 130 и 100 см⁻¹.

Бромид олова(IV)



Прибор для получения бромида олова SnBr₄ состоит из колбы Вюрца с отводной трубкой в нижней части горла. В колбу вставляют капельную воронку, конец которой должен доходить до середины горла. Такое устройство частично предохраняет пробку от разрушения бромом во время работы.

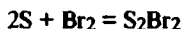
В колбу помещают 5 г олова в виде небольших кусочков и по каплям приливают 10 мл брома. Реакция протекает с выделением большого количества тепла, но температура в колбе не должна превышать $T_{\text{кип}}$ брома = 58,75° С, поэтому опыт ведут при 30—40° С. Температуру регулируют скоростью приливания брома и внешним охлаждением колбы холодной водой.

После того как в колбе накопится нужное количество бромида, ее нагревают (под тягой!). При этом колбу следует держать в наклонном положении, чтобы газоотводная трубка была направлена вверх; пары брома удаляются, и жидкость становится прозрачной; ее быстро слива-

ют в ампулу и запаивают. Более чистым продукт получается, если его перегнать в ректификационной колонке с насадкой (можно непосредственно из реактора).

Тетрабромид олова кристаллизуется в виде бесцветных кубических кристаллов. $T_{\text{пл}} = 31^\circ \text{C}$, $T_{\text{кип}} = 202^\circ \text{C}$; $d = 3,35 \text{ г/см}^3$. В ИК-спектрах наблюдаются 4 частоты поглощения: 403, 368, 131 и 106 см^{-1} .

Бромид серы(II)



В небольшую пробирку для запаивания из толстого стекла помещают 4,8 г чистой серы и 3,8 мл брома. Затем пробирку запаивают и нагревают под тягой в закрытой водяной бане в течение 2 ч. Свободный объем пробирки должен быть около 20—25 мл или больше, чтобы несколько снизить развивающееся в ней значительное давление.

При использовании чистых исходных веществ продукт получается достаточно чистым.

Дибромид серы — маслянистая жидкость красного цвета, весьма чувствительная к действию влаги. Хранить ее следует только в запаянных ампулах. $T_{\text{пл}} = -46^\circ \text{C}$, $T_{\text{кип}} = 157^\circ \text{C}$; $d = 2,693 \text{ г/см}^3$. Перегонять в вакууме.

Бромид хрома(III)



Исходным веществом является порошкообразный электролитический хром. Можно использовать хром, полученный алюмотермическим методом. Его измельчают в стальной ступке и просеивают. Порошок хрома (3—4 г) насыпают в фарфоровую или кварцевую лодочку, помещают ее в фарфоровую или кварцевую трубку, подсоединенную к перегонной колбе с 5 мл брома, и нагревают до 1000°C . Над хромом пропускают пары брома, увлекаемые азотом или аргоном, не содержащим кислорода. Через 40—50 мин продукт охлаждают, продолжая пропускать индифферентный газ. Полученную в лодочке соль промывают эфиром, а затем ледяной водой, которую быстро сливают. При этом растворяется образовавшийся в небольшом количестве бромид хрома(II). Затем трибромид хрома высушивают над P_4O_{10} или серной кислотой.

Бромид хрома(III) кристаллизуется в виде черных блестящих кристаллов, имеющих слоистую структуру. $T_{\text{пл}} = 1127^\circ \text{C}$, $T_{\text{возг}} = 927^\circ \text{C}$; $d = 4,25 \text{ г/см}^3$.

Иодид сурьмы(III)



В колбу насыпают 2 г иода и 1 г сурьмы, растертые в тонкий порошок,

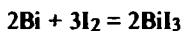
приливают 300 мл перегнанного толуола и кипятят смесь около 20—30 мин до растворения большей части исходных веществ. Затем горячий раствор фильтруют через воронку с пористой стеклянной пластинкой и охлаждают. Выпавшие кристаллы соли отсасывают и для удаления толуола выдерживают в вакуум-эксикаторе (можно промыть кристаллы небольшими порциями тетрахлорида углерода CCl_4 , в котором соль нерастворима), затем соль высушивают в вакууме. Из маточного раствора при испарении толуола можно получить дополнительное количество иодида.

Для очистки соль возгоняют при 180—200° С в стеклянной трубке в атмосфере сухого CO_2 или же в вакууме.

Иодид сурьмы(III) кристаллизуется в виде красных гексагональных призм с параметрами $a = 0,746$ нм, $c = 2,089$ нм; $c/a = 2,798$. $T_{пл} = 170^\circ$ С, $T_{кип} = 402^\circ$ С; $d = 5,01$ г/см³. В ИК-спектрах наблюдаются 4 частоты поглощения: 177, 147, 89 и 71 см⁻¹.

Во влажном воздухе постепенно разлагается с образованием основных солей.

Иодид висмута(III)



Смешивают 4 г порошкообразного висмута с 4,5 г порошкообразного иода и растирают в фарфоровой ступке. Смесь переносят в колбу (без тубуса) вместимостью 50 мл. Медленно повышая температуру, смесь нагревают, а полученный иодид висмута(III) перегоняют в приемник-колбу, надетую на горло колбы. Продукт для очистки возгоняют в вакууме при 400° С. При возгонке под атмосферным давлением иод частично отщепляется.

Иодид висмута в чистом состоянии — темно-коричневое кристаллическое вещество, на воздухе постепенно разлагается.

Иодид висмута кристаллизуется в виде черных с темно-зеленым отливом кристаллов, имеющих гексагональную структуру с параметрами $a = 0,749$ нм, $c = 2,067$ нм, $c/a = 2,758$. В ИК-спектрах наблюдаются 4 полосы поглощения: 145, 115, 90 и 71 см⁻¹.

Иодид кремния(IV)



В трубку из тугоплавкого стекла помещают 4 г кремния, полученного восстановлением SiO_2 алюминием или магнием, и на некотором расстоянии от кремния, ближе к началу трубки, — 100 г иода.

Для внесения иода можно воспользоваться приспособлением, изображенным на рис. 7.11. В трубку со стороны иода подают слабый ток сухого диоксида углерода. После вытеснения воздуха часть трубки, где помещен кремний, нагревают до 600—650° С, а часть ее, где находится

иод, — до 80—90° С. Пары иода увлекаются диоксидом углерода (аргоном или азотом) и проходят через раскаленный кремний. Вместе с избытком иода образующийся иодид кремния конденсируется на более холодной части трубки.

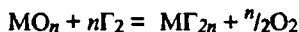
Для отделения иода полученный продукт встряхивают в возможно меньшем количестве перегнанного сероуглерода (под тягой!), для растворения I₂ отфильтровывают через стеклянный фильтр, остатки сероуглерода испаряют на воздухе (огнеопасно!). Затем продукт очищают возгонкой в вакууме при температуре около 100—120° С и по охлаждению запаивают. Хранят в запаянных ампулах в темноте.

Тетраиодид кремния кристаллизуется в виде белых кристаллов с кубической решеткой $a = 1,201$ нм. $T_{пл} = 122^\circ \text{С}$, $T_{кип} = 288^\circ \text{С}$; $d = 3,98$ г/см³. В ИК-спектрах наблюдаются 4 частоты поглощения: 405, 108, 94 и 63 см⁻¹.

7.4. ПОЛУЧЕНИЕ ГАЛОГЕНИДОВ ИЗ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

7.4.1. Термодинамические закономерности галогенирования оксидов

Константа равновесия реакции галогенирования оксидов по уравнению



имеет вид

$$K_p = (p_{\text{MГ}_{2n}} p_{\text{O}_2}^{n/2}) / p_{\text{MO}_n} p_{\text{Г}_2}^n$$

По ее значению можно оценить направление процесса.

Давление паров галогенида металла можно рассчитать по эмпирическому уравнению

$$\lg p \text{ (Па)} = AT^{-1} + B \lg T + CT + D,$$

где A , B , C , D — константы*.

В константе равновесия давление оксида равно единице, поскольку он, как правило, твердый.

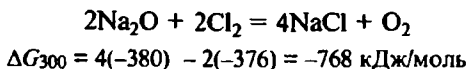
Различают три случая галогенирования оксидов: а) значение $\Delta G_T(\text{Окс}) < \Delta G_T(\text{Г})$ в пересчете на один моль атомов металла; б) $\Delta G_T(\text{Окс}) \approx \Delta G_T(\text{Г})$; в) $\Delta G_T(\text{Окс}) > \Delta G_T(\text{Г})$.

Пример. Оценить возможность хлорирования оксида натрия при 300 К. Стандартные значения энергии Гиббса находят из справочных данных:

* Веритин У. Д. и др. Термодинамические свойства неорганических веществ. М.: Атомиздат, 1965. 460 с.

$\Delta G_{f,300}(\text{Na}_2\text{O}) = -188$ кДж/моль ат. Na, $\Delta G_{f,300}(\text{NaCl}) = -380$ кДж/моль ат. Na.

Тогда для реакции



Константу равновесия рассчитывают по уравнению

$$\Delta G_{f, 300} = -2,3 RT \lg K_p = \lg K_p.$$

При $T = 300 \text{ K}$ $\lg K_p = 138$.

Давлением паров хлорида натрия и оксида можно пренебречь. Следовательно.

$$K_{p, 300} = p_{\text{O}_2} / p_{\text{Cl}_2}^2 = 10^{138},$$

т. е. реакция практически полностью смещена в сторону образования хлорида натрия.

В случае, когда $\Delta G_T(\text{Окс}) > \Delta G_T(\Gamma)$, перевести оксиды в галогениды прямой реакцией практически невозможно (оксиды металлов подгруппы Ti, Al, Si, Sc). Так, значения $\Delta G_{f, 300}$ (в кДж/моль) для оксида и хлорида титана(IV) в пересчете на моль атомов титана будут следующими (значения приближенные):

$T, \text{ K}$	500	1000	1500
$-\Delta G_{f, T}(\text{TiO}_2)$	950	750	550
$-\Delta G_{f, T}(\text{TiCl}_4)$	700	648	580

Из приведенных данных следует, что вероятность хлорирования диоксида титана с ростом температуры будет падать.

Хотя значения энергии Гиббса образования оксидов и хлоридов $\Delta G_{f, T}$ на графике зависимости $\Delta G_T - T$ сближаются, в указанном интервале температур они не пересекаются. Такие оксиды подвергаются галогенированию только в присутствии активных восстановителей, например углерода. Их галогенирование идет через две основные стадии — восстановление оксида и его галогенирование:



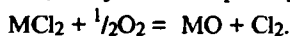
Эти реакции идут одновременно — появление уже небольшого количества металла приводит к удалению его из зоны реакции за счет образования летучего при выбранной температуре хлорида титана(IV). Галогенирование оксидов в присутствии сажи («сахарного» угля) относится к гетерогенным реакциям, для которых

$$\text{MO}_n + n\text{C} = \text{M} + n\text{CO}, \quad \text{M} + m\text{X}_2 = \text{MX}_{2m},$$

$$K_{p1} = p_{\text{CO}}^n, \quad K_{p2} = p_{\text{MX}_{2m}} / p_{\text{X}_2}^m, \quad K_p = K_{p1} K_{p2} = p_{\text{MX}_{2m}} p_{\text{CO}}^n / p_{\text{X}_2}^m.$$

Если $\Delta G_{f, T}$ оксида сравнительно близко к значению $\Delta G_{f, T}$ галоген-

нида, то реакцию следует вести при повышенном давлении галогенида и пониженной температуре. С повышением температуры равновесие смещается в сторону образования оксидов. В качестве иллюстрации приведем опытные данные, полученные при изучении равновесия типа



Система	T, °C	Состав газовой фазы, %	
		O ₂	Cl ₂
CoCl ₂ ⇌ CoO	400	97	3
	600	69	31
NiCl ₂ ⇌ NiO	500	98	2
	650	84,9	15,1

Подобные закономерности наблюдаются и для других изученных хлоридов (меди, свинца, хрома и др.).

Это объясняется уменьшением разности значений $\Delta G_{f, T}$ соединений с увеличением температур, когда $\Delta G_{f, T}(\text{Окс}) < \Delta G_{f, T}(\Gamma)$, и увеличением разности, когда $\Delta G_{f, T}(\text{Окс}) \geq G_{f, T}(\Gamma)$.

Приближенные значения $\Delta G_{f, T}$, заимствованные из справочников и пересчитанные на моль атомов металла, приведены в табл. 7.6.

С повышением температуры разность энергий образования хлоридов и оксидов уменьшается, т. е. уменьшается и вероятность галогенирования оксидов.

Из приведенных выше данных следует, что галогенирование необходимо проводить при более низкой температуре. Опытные данные, а также расчетные константы равновесия реакций показывают, что активность галогенидов по отношению к оксидам убывает от фтора к иоду. Под действием фтора большинство оксидов сравнительно легко переходит во фториды.

Для хлорирования применяют также тетрахлорид углерода, фосген (COCl₂) и хлориды серы (S₂Cl₂), т. е. вещества-восстановители, облег-

Таблица 7.6. Зависимость энергии Гиббса образования оксидов и хлоридов из простых веществ от температуры

T, K	- Δ G _{f, T} , кДж/моль атомов металла			
	GeO ₂	Cr ₂ O ₃	CoO	NiO
300	480	525	210	210
1000	350	435	155	150
T, K	GeCl ₄	CrCl ₃	CoCl ₂	NiCl ₂
300	380	485	275	260
1000	240	330	185	160

чающие вытеснение кислорода из оксидов хлором. Хорошими галогенирующими агентами являются SiCl_4 , BCl_3 , однако из-за высокой стоимости их для этой цели обычно не применяют. Для бромирования и иодирования иногда используют CBr_4 и Cl_4 . По-видимому, применение указанных производных углерода является наиболее эффективным, когда $-\Delta G_f(\text{Окс}) > -\Delta G_f(\text{Г})$.

Хлорированию можно подвергать и некоторые соли (среди них, в частности, карбонаты, сульфаты, нитраты, сульфиды и некоторые другие), но никаких особых преимуществ эти исходные вещества перед оксидами не имеют. В отдельных случаях возможны даже осложнения (напомним, в частности, что при хлорировании сульфидов образуются наряду с получаемым хлоридом и хлориды серы S_2Cl_2 , загрязняющие продукт).

Для хлорирования оксидов вместо хлора можно применять хлороводород. При этом выделяются пары воды, которые током хлороводорода уносятся из реакционного пространства. Хлорирование хлороводородом увеличивает выход хлоридов; к тому же и реакция в этих условиях идет при более низкой температуре. Однако этот метод редко используют, поскольку при нем получаемые хлориды содержат следы влаги и загрязнены оксихлоридами.

Галогенирование оксидов с целью получения безводных галогенидов можно проводить в отдельных случаях и в водных растворах, если полученные продукты имеют небольшие давления паров. Так, пропуская при подогреве хлороводород в суспензию, приготовленную из оксида мышьяка(III) или сурьмы(III), олова(IV) или германия(IV) в хлороводородной кислоте, отгоняют летучий хлорид вместе с хлороводородом. После высушивания отходящих газов получают безводный хлорид.

Практическое значение этот метод нашел только для получения хлорида германия(IV), испаряющегося из хлороводородного раствора уже при небольшом нагревании.

В промышленности для получения галогенидов применяют именно оксиды.

7.4.2. Общая методика

Галогенирование приведенных ниже оксидов проводят в присутствии сажи. Последний компонент добавляют к оксиду на 5—7% больше теоретически необходимого количества, считая, что он при восстановлении прочных оксидов окисляется до монооксида углерода.

Смесь сажи и оксида тщательно перетирают в ступке до тончайшего порошка. Затем готовят густой крахмальный клейстер и замешивают на нем смесь оксида с сажой. Из смеси формуют шарики (диаметром 3—4 мм), их высушивают и прокаливают при 500—600° С. При этом выделяется некоторое количество продуктов пиролиза крахмала. По этой причине прокаливание следует проводить под тягой.

Хлорирование, бромирование и иодирование проводят в тех же приборах, в которых обычно получают галогениды (с использованием металлов и неметаллов).

7.4.3. Получение индивидуальных галогенидов

Хлорид железа(III)



Константа равновесия реакции хлорирования оксида железа(III) хлором имеет небольшое значение, т. е. нужно использовать много хлора, чтобы получить незначительное количество хлорида. Поэтому хлорирование оксида проводят в присутствии восстановителя (сажи, или используют CCl_4). Оксид железа(III) и сажу в виде смеси (2 г Fe_2O_3 и 1 г сажи) растирают до тончайшего порошка, а затем из смеси формируют гранулы, как это описано в разд. 7.3.2.

Реакционную смесь помещают в первое колено трехколенной трубки из тугоплавкого стекла (см. рис. 7.3) и, вытеснив хлором воздух из прибора, нагревают трубку в токе сухого хлора при 700—750° С. Образующийся хлорид железа(III) конденсируется в виде темно-коричневого возгона в следующем колене трубки, где его запаивают.

Трихлорид железа — гигроскопичные темно-красные кристаллы с гексагональной решеткой $a = 0,606$ нм, $c = 1,738$ нм, $c/a = 2,8679$. В ИК-спектрах наблюдаются 18 частот поглощения, из которых выявлены следующие основные: 504, 468, 397 и 268 см^{-1} . В видимой области имеется пик поглощения при $\lambda \approx 400$ нм.

Трихлорид железа(III) парамагнитен.

Хлорид хрома(III)



Равные массы Cr_2O_3 и сажи после растирания замешивают на декстрине, желатине или на крахмале до консистенции густой кашицы. Из полученной массы готовят шарики (диаметром 5—8 мм), высушивают их и, засыпав порошком сажи, сильно прокалывают в закрытом тигле. Можно и не делать шариков, а разложить массу на бумаге слоем в 2—5 мм, высушить, разломать вместе с бумагой на кусочки и прокалить в закрытом тигле.

Исходную смесь, приготовленную, как описано выше, помещают в фарфоровой лодочке в фарфоровую или кварцевую трубку, через которую пропускают хлор при нагревании до 850—900° С (рис. 7.12). Хлорид хрома(III) возгоняется и оседает на менее нагретом конце трубки. После охлаждения прибора в слабом токе хлора CrCl_3 счищают при помощи стеклянного шпателя.

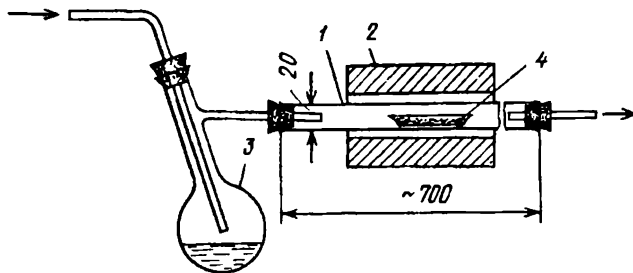


Рис. 7.12. Прибор для получения хлорида хрома(III):

1 — реактор; 2 — электропечь; 3 — перегонная колба с CCl_4 ; 4 — лодочка с оксидом хрома

В таком приборе можно хлорировать и простую смесь Cr_2O_3 с сажей. На 10 г Cr_2O_3 нужно брать 8 г сажи.

Безводный хлорид хрома(III) можно получить хлорированием Cr_2O_3 тетрахлоридом углерода. В этом случае 8—10 г Cr_2O_3 помещают в лодочку в кварцевый или фарфоровый реактор 1 и соединяют его с перегонной колбой 3. Горло колбы закрывают пробкой, через которую вставляют хлорподводящую трубку. В колбу наливают около 20 мл CCl_4 . Нагрев реактор в электропечи 2 до 900—1000° С, в прибор начинают пропускать слабый ток хлора, а тетрахлорид углерода нагревают в колбе до слабого кипения. Ток хлора регулируют так, чтобы красные пары хлорида хрома(III) конденсировались на холодном конце реактора и не выходили из него через газоотводную трубку.

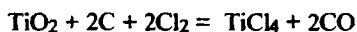
Реакцию заканчивают после того, как используется весь CCl_4 , на что требуется около 15—20 мин. Трубки дают остыть, продолжая пропускать слабый ток хлора. Возгон снимают шпателем или палочкой (с внутренней поверхности трубки).

Безводный CrCl_3 можно получать и без возгонки. Для этого кристаллогидрат хлорида хрома(III) предварительно высушивают в фарфоровой чашке при 130—140° С, переносят в длинногорлую колбу из тугоплавкого стекла, в которую пропускают (описанным выше способом) пары CCl_4 . Температуру колбы постепенно доводят до 600° С, непрерывно пропуская тетрахлорид углерода. Вначале (при невысокой температуре) отходящие газы содержат пары воды и тетрахлорида углерода, а при более высокой температуре пары CCl_4 , СО и фосгена (под тягой!). Хлорид хрома(III) остается в колбе. После этого в колбу (для удаления адсорбированного CCl_4) при 200—300° С пропускают сухой азот или аргон.

Трихлорид хрома — красно-фиолетовые кристаллы. Кристаллы имеют гексагональную слоистую структуру: $a = 0,600$ нм, $c = 1,73$ нм, $c/a = 2,88$, — расплывающиеся на воздухе. $T_{\text{субл}} = 1047^\circ \text{С}$, $T_{\text{пл}} = 1152^\circ \text{С}$, $d = 2,87$ г/см³.

В спектрах поглощения в видимой области 2 полосы поглощения: 12 500 и 18 500 см^{-1} .

Хлорид титана(IV)



Смешивают 8 г TiO_2 с 4 г сажи. Смесь замешивают на растительном масле и формуют небольшими шариками диаметром 0,5—1 см. Шарики помещают в тигель с крышкой, засыпают сажей и прокаливают в течение 10—15 мин при 800—850° С. В качестве связывающего вещества вместо масла можно применять декстрин, а сажу заменить порошком «сахарного» угля.

Реакция хлорирования идет при 800—850° С, иногда ее проводят и при несколько более низкой температуре, но выход продукта при этом значительно снижается, а расход хлора увеличивается. В качестве реактора пользуются длинногорлой кварцевой колбой 1 (рис. 7.13) вместимостью 200—300 см^3 . Колбу наполняют шариками из TiO_2 , помещают в тигельную электропечь 2; горло колбы защищают от нагревания листом асбеста. Г-образную хлорподводящую трубку 4, сделанную из кварца или тугоплавкого стекла, опускают непосредственно в смесь. После нагревания колбы до нужной температуры в прибор пропускают хлор. Пары полученного хлорида конденсируются в холодильнике 5 — трубке диаметром 1—1,5 см. Жидкий хлорид стекает в приемник 6, соединенный с внешней средой через хлоркальциевую трубку 7.

Возможно некоторое загрязнение продукта оксидом титана, хлором, фосгеном (под тягой!). Кроме того, часто образуются оксихлориды титана, которые в виде белого дыма поступают в холодильник и оседают на его стенках в виде белого налета. Оксихлориды образуются,

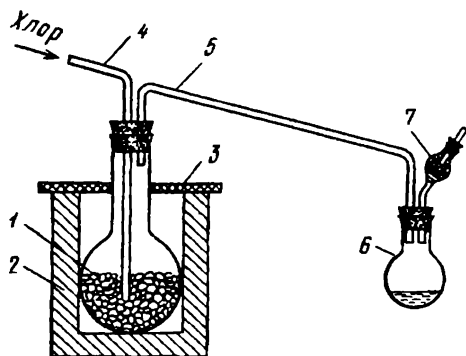


Рис. 7.13. Прибор для получения хлорида титана(IV):

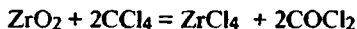
1 — реакционная колба; 2 — электропечь; 3 — тепловая изоляция (асбест); 4 — хлорподводящая трубка; 5 — стеклянная трубка (воздушный холодильник); 6 — приемник; 7 — хлоркальциевая трубка

если хлорирование вести при температуре ниже 800°C и при большой скорости пропускания хлора, а также при наличии в хлоре кислорода и паров воды. Поэтому, чтобы повысить выход чистого TiCl_4 , хлор следует очищать от кислорода и паров воды.

Для предварительной очистки TiCl_4 от хлора его кипятят в колбе с обратным холодильником и отфильтровывают от осадка через бумажный фильтр (под тягой!). Затем TiCl_4 настаивают с амальгамой натрия и перегоняют при давлении 24—40 мм рт. ст. Температура кипения при этом соответственно равна $34,2$ — $48,4^{\circ}\text{C}$.

Тетрахлорид титана — бесцветная жидкость с резким запахом. $T_{\text{пл}} = -24^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 136^{\circ}\text{C}$; $d = 1,796 \text{ г/см}^3$. Легко гидролизует, поэтому его хранят в запаянных ампулах. В ИК-спектрах наблюдаются 4 полосы поглощения: 490—506, 388, 139 и 119 см^{-1} .

Хлорид циркония(IV)



Оксид циркония(IV) помещают в первое колено четырехколенной стеклянной трубки (рис. 7.14). Пропускают хлор через колбу с тетрачлоридом углерода. Смесь паров Cl_2 и CCl_4 подают в трубку для хлорирования. Процесс проводят при 500 — 600°C . Для этого первое колено трубки нагревают горелкой. Образующийся ZnCl_4 испаряется и переносится во второе колено, из которого (для очистки) его можно перегнать в третье колено. Возгонка хлорида проходит легко, так как уже при 333°C давление его паров равно атмосферному.

Хлорид циркония(IV) можно возгонять на специальный конденсатор (рис. 7.15), вводимый в трубку для хлорирования.

Вполне достаточно охлаждать конденсатор струей воздуха. Однако, так как получаемый хлорид летуч, запаянный конец конденсатора, вставленный в реактор 1, должен доходить только до той части

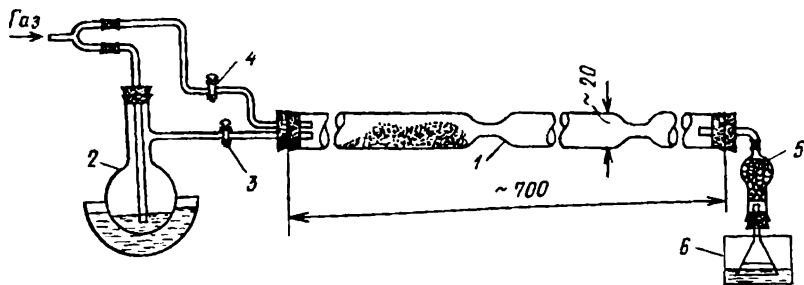


Рис. 7.14. Прибор для получения хлорида циркония(IV):

1 — трубка с оксидом циркония(IV); 2 — колба с тетрачлоридом углерода; 3, 4 — краны; 5 — трубка для поглощения; 6 — поглотитель Cl_2 (щелочь)

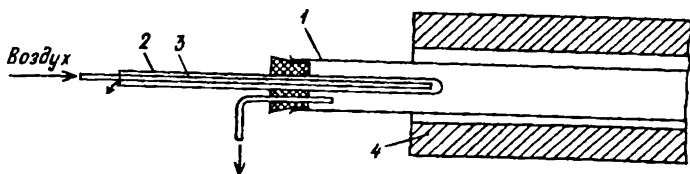


Рис. 7.15. Конденсатор в приборе для получения хлорида циркония(IV):
1 — реактор; 2 — конденсатор; 3 — трубка для ввода холодного воздуха; 4 — электропечь

электропечи, где температура не превышает 300°C , т. е. находится на значительном расстоянии от лодочки с диоксидом циркония(IV).

Тетрахлорид циркония — блестящие гигроскопичные белые кристаллы, имеющие кубическую решетку с параметром $a = 1,032$ нм. $T_{\text{пл}} = 437^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{возг}} = 331^{\circ}\text{C}$; $d = 2,803$ г/см³.

В ИК-спектрах наблюдаются 4 частоты поглощения: 421, 388, 112 и 102 см^{-1} .

Бромид титана(IV)



Смесь 10 г TiO_2 и 7,5 г чистой сажи помещают в первое колено трубки (из тугоплавкого стекла) для бромирования (см. рис. 7.14). К реактору присоединяют перегонную колбу 2, на отводной трубке которой имеется кран 3. В колбу наливают 15 мл брома (под тягой!) и быстро закрывают пробкой, в которую вставлена трубка с тройником. Тройник соединяет колбу и реактор с источником CO_2 .

Перед бромированием воздух и следы влаги вытесняют из прибора осушенным CO_2 . Вытесняют воздух сначала из колбы, а затем, закрыв кран 3 и открыв кран 4, — из реактора. Смесь нагревают в токе CO_2 до 300°C . Если во втором колене трубки собирается некоторое количество влаги, ее удаляют прогреванием этой части трубки. Затем первое колено трубки нагревают до 600°C , а колбу с бромом — до $20\text{—}28^{\circ}\text{C}$. Кран 4 закрывают и, открыв кран 3, пускают слабую струю CO_2 в колбу. Пары брома, увлекаемые газом, поступают в реактор 1. Избыточные, не вступившие в реакцию пары брома выходят из прибора через хлоркальциевую трубку 5 и поглощаются водным раствором щелочи.

Образующийся бромид титана(IV) возгоняется во втором колене трубки. Необходимо следить за тем, чтобы продукт не конденсировался в суженной части трубки. После окончания процесса, который длится около 15—20 мин, и после того как трубка полностью остынет, прекращают нагревание колбы и, закрыв кран 3, приостанавливают подачу паров брома. Для удаления брома прибор с полученным про-

дуктом некоторое время прогревают при 80—90° С в токе CO₂, а затем, продолжая пропускать ток CO₂, снова дают остыть прибору. Продукт запаивают в среднем колене трубки.

Для очистки сырой продукт перегоняют, собирают фракцию, кипящую при 230° С, настаивают со ртутью в перегонной колбе и еще раз перегоняют.

Части прибора для перегонки должны соединяться на шлифах, так как пары TiBr₄ постепенно разрушают резиновые пробки, отчего продукт загрязняется.

Тетрабромид титана — гигроскопичные желтые октаэдрические кристаллы с кубической решеткой $a = 1,1273$ нм. $T_{пл} = 38^\circ \text{С}$, $T_{кип} = 230^\circ \text{С}$; $d = 3,25$ г/см³. В ИК-спектрах наблюдаются 4 полосы поглощения: 383, 230, 91 и 74 см⁻¹.

Бромид циркония(IV)



Бромид циркония(IV) получают так же, как и бромид титана. Предварительно прокаленный при 800° С ZrO₂ и сажу истирают в тонкий порошок и тщательно перемешивают из расчета 1 г оксида циркония(IV) на 4 г сажи. Сажу берут в значительном избытке по сравнению с теоретически необходимым количеством.

Бромирование проводят при 560° С. Для получения небольших количеств бромида (например, 2—3 г) можно воспользоваться прибором рис. 7.14. Смесь оксида циркония и сажи помещают в первое колено реактора 1; в колбу 2 наливают бром в количестве, в два раза большем теоретического. Реактор нагревают до 560° С, пропуская при этом ток сухого CO₂ или азота (для удаления возможных следов влаги).

Затем переключением кранов (см. предыдущую методику) ток азота или CO₂ медленно (один пузырек газообразного вещества в секунду) направляют в колбу с бромом, а оттуда в реактор. По окончании реакции, продолжающейся 0,5—1 ч, дают прибору остыть в токе брома, а затем прекращают подачу брома и, прогревая прибор при 80—90° С, вытесняют остатки брома током азота или CO₂. Полученный препарат бромида циркония(IV) запаивают в среднем колене трубки.

Для очистки полученный бромид можно возогнать в вакууме. Для этого его переносят в длинную пробирку из тугоплавкого стекла и соединяют прибор с вакуум-насосом. Вместо пробирки можно воспользоваться трубкой из тугоплавкого стекла, один конец которой запаивают или плотно закрывают пробкой.

Бромид циркония(IV) легко возгоняется, так как уже при 357° С давление его пара равно атмосферному. Возгонку проводят при 280—300° С в вакууме при давлении 1—5 мм рт. ст.

Тетрабромид циркония — белый микрокристаллический порошок с кубической решеткой $a = 1,095$ нм. $T_{\text{возг}} = 357^\circ \text{C}$, $T_{\text{пл}} = 450^\circ \text{C}$ (под давлением); $d = 3,98$ г/см³.

7.5. ПОЛУЧЕНИЕ БЕЗВОДНЫХ ГАЛОГЕНИДОВ ОБЕЗВОЖИВАНИЕМ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ

7.5.1. Общие закономерности

Этот метод применяют в тех случаях, когда другими способами безводный галогенид получить трудно. Так получают, в частности, фториды металлов.

Метод основан на том, что над кристаллогидратом соли всегда существует равновесное давление паров воды, которое увеличивается с ростом температуры, $K_p = p_{\text{H}_2\text{O}}$. Так, для реакции

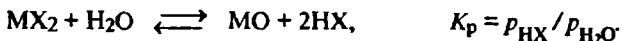


парциальное давление воды с увеличением температуры от -15 до $29,8^\circ \text{C}$ изменяется от $0,03$ до $3,83$ кПа. Следовательно, процесс обезвоживания связан со смещением равновесия в сторону дегидратации. Хорошего результата можно достичь при пропускании сухого газа над кристаллогидратом. Для ускорения этого процесса необходимо повышать температуру. При этом, однако, нужно учесть, что при высоких температурах кислород воздуха и пары воды разлагают большинство указанных галогенсодержащих веществ (с образованием оксидов или оксигалогенидов и соответственно галогена или галогеноводорода).

По отношению к кислороду и парам воды устойчивость галогенидов уменьшается от фторидов к иодидам и от галогенидов щелочных металлов, затем щелочноземельных к галогенидам тяжелых металлов. Ниже приведены температуры начала разложения хлоридов под действием сухого кислорода:

	CrCl ₃	MnCl ₂	FeCl ₃	CoCl ₂	AlCl ₃	NiCl ₂
$T_{\text{разл.}}^\circ \text{C} \dots\dots\dots$	200	310	395	410	420	431
	PbCl ₂	CuCl ₂	MgCl ₂	CoCl ₂	ZnCl ₂	NaCl
$T_{\text{разл.}}^\circ \text{C} \dots\dots\dots$	450	460	480	642	653	910

Разложение сопровождается выделением хлора. В присутствии паров воды разложение галогенидов происходит при более низких температурах, чем под действием сухого кислорода, причем отщепляется не галоген, а галогеноводород:



Иногда разложение галогенидов сопровождается образованием не только оксидов, но и основных солей, которые при дальнейшем повышении температуры могут разлагаться с образованием безводного хлорида и оксида.

Хлориды некоторых тяжелых металлов (например, хрома и железа) при выпаривании концентрированных растворов разлагаются с выделением хлороводорода. Прокаливать на воздухе можно только хлориды щелочных металлов (ряд натрия — цезий). Хлориды лития, кальция, магния и некоторых других щелочноземельных металлов при прокаливании переходят в той или иной степени в основные соли.

Обезвоживание посредством нагревания можно рекомендовать только для получения безводных фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Фториды менее активных металлов тоже выдерживают значительное нагревание на воздухе, но трудно точно указать температуру, при которой происходит полное удаление кристаллизационной воды и начинается разложение фторида.

Необходимо отметить, что некоторые фториды (например, магния, бериллия, кобальта), полученные обезвоживанием кристаллогидратов на воздухе при высоких температурах, получаются аморфными, а в токе фтороводорода — кристаллическими. Поэтому для получения кристаллических чистых безводных галогенидов кристаллогидраты следует прокалывать только в атмосфере соответствующего галогенирующего агента. На практике кристаллогидраты предварительно обезвоживают нагреванием до 100° С или несколько выше, а затем их измельчают и прокаливают в струе галогеноводорода или галогена, медленно повышая температуру. При этом продукт почти всегда содержит в той или иной степени некоторое количество оксидов или оксигалогенидов.

Известно, что некоторые оксиды при высокой температуре могут снова перейти в галогениды. Следовательно, если оксид металла легко галогенируется, то галогенид этого металла можно обезвоживать описываемым методом, не опасаясь загрязнения галогенида оксидами того же металла. Если же оксиды металла непосредственным галогенированием не переводятся в галогениды, продукт будет загрязнен образующимися оксидами. К числу таких веществ нужно отнести, например, галогениды хрома, алюминия, тория, циркония. Обезвоживание галогенидов этих металлов следует проводить при невысоких температурах (например, около 100—150° С), так как в этом случае пары воды не переводят их в оксиды в заметной степени. Однако при этих температурах обезвоживание галогенидов проходит медленно, и нужно в течение нескольких дней пропускать над порошком кристаллогидрата большое количество тщательно осушенного галогенирующего вещества.

7.5.2. Получение фторидов (магния, кальция, стронция, бария, цинка, кобальта, никеля и марганца)

Исходные фториды получают действием избытка фтороводородной кислоты на соответствующие гидроксиды или карбонаты. Для получения фторидов магния и цинка можно воспользоваться также оксидами этих металлов, смочив их предварительно водой. Водные фториды получают в фарфоровой чашке. Фтороводородную кислоту берут в избытке, а затем избыток удаляют выпариванием. Реакция идет с большим выделением теплоты, поэтому кислоту необходимо приливать небольшими порциями, поместив платиновую чашку для охлаждения в фарфоровую чашку, наполненную водой. Работу следует проводить обязательно под тягой.

Сухой остаток фторидов (магния и цинка) часто содержит примесь исходного вещества даже после длительного воздействия фтороводородной кислоты. Поэтому для получения чистого фторида сухой остаток нужно растереть, снова прибавить к нему кислоту (чтобы она покрыла вещество), а затем избыток HF выпарить в платиновой чашке.

Для удаления основной части воды фториды высушивают сначала в течение 10—15 мин при 100—120° С (под тягой!), а затем при 140—150° С. Для окончательного обезвоживания и получения продуктов в кристаллическом виде растертый в порошок фторид помещают в платиновую лодочку в реактор из монель-металла или меди и прокачивают при 700—800° С в токе фтороводорода.

Фтороводород получают в перегонной колбе осторожным приливанием из капельной воронки концентрированной серной кислоты к фториду натрия или кальция. Выделение фтороводорода идет медленно, для ускорения реакции колбу обогревают на песчаной бане. Для наблюдения за током фтороводорода пользуются промывной склянкой с концентрированной серной кислотой. Склянку помещают между колбой и реактором. Продукт действия фтороводорода на стекло колбы — фторид кремния — увлекается фтороводородом и практически не загрязняет галогенид.

После того как воздух будет выгеснен из прибора фтороводородом, реактор нагревают до 200—250° С пламенем газовой горелки или в электропечи. Температуру следует повышать медленно на протяжении 10—15 мин при значительной скорости подачи фтороводорода. Затем фторид выдерживают в течение нескольких минут при 600—650° С в токе фтороводорода.

Для улавливания фтороводорода, выходящего из реактора, к нему через соединительную трубку присоединяют воронку, укрепленную над раствором щелочи (под тягой!). Для того чтобы выделяющаяся из кристаллогидрата вода не скапливалась в реакторе, концы его нагревают до 100—130° С. Обычно это осуществляется за счет естественной теплопередачи, если реактор не очень длинный. После того как трубка

Таблица 7.7. Основные характеристики фторидов

Фторид	Цвет	Кристаллическая структура		d , г/см ³	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С
		Тип решетки	Параметры, нм			
MgF ₂	Белый	Тетрагональная	$a=0,4623$ $c=0,3052$	3,13	1263	2260
CaF ₂	Тот же	Кубическая	$a=0,54629$	3,18	1418	2530
SrF ₂	»	Та же	$a=0,57996$	4,24	1477	2460
BaF ₂	»	»	$a=0,62001$	4,83	1370	2250
MnF ₂	Розовый	Тетрагональная	$a=0,48734$ $c=0,33099$	3,92	860	1640
CoF ₂	Тот же	Та же	$a=0,46951$ $c=0,31796$	4,46	1200	1400
NiF ₂	Зеленый	»	$a=0,46506$ $c=0,30836$	4,69	1250	1472(возг.)
ZnF ₂	Белый	»	$a=0,47108$ $c=0,31318$	4,84	875	1505

остынет в токе фтороводорода, полученный продукт переносят в парафинированную склянку и хорошо закупоривают.

Необходимо отметить, что для получения безводных фторидов (в виде мелких кристаллов) прокаливание аморфных фторидов нужно вести при возможно более высокой температуре (не ниже 800—850° С).

Чистота получаемых фторидов определяется чистотой исходных веществ. При работе в медной трубке, особенно в тех случаях, когда обезвоживание проводится при 750—800° С, тонкий слой фторида иногда загрязняется фторидом меди.

Описываемый метод имеет серьезный недостаток, заключающийся в том, что под действием фтороводорода стеклянные части прибора после трех-четырёх операций выходят из строя и их нужно заменять новыми.

Физико-химические свойства синтезируемых фторидов представлены в табл. 7.7.

7.5.3. Получение хлоридов (магния, цинка, меди, кобальта, никеля и марганца)

Для получения безводных хлоридов кристаллогидраты предварительно обезвоживают нагреванием в фарфоровой чашке на песчаной бане или на асбестированной сетке. При этом соли сначала часто плавятся, а затем после частичного обезвоживания превращаются в твердую массу. Продукт, содержащий обычно небольшое количество оксидов и

основных солей, растирают в ступке. Дальнейшее обезвоживание хлорида (в количестве 3—5 г) проводится в фарфоровой или кварцевой лодочке в реакторе. Материал реактора выбирают в соответствии с температурой опыта. К одному из концов реактора присоединяют источник хлороводорода, а другой закрывают пробкой с пропущенной через нее трубкой для отвода HCl (хлороводорода) под тягу.

Сначала воздух из прибора вытесняют током хлороводорода и, продолжая его пропускать, медленно нагревают трубку, повышая температуру в течение 15—20 мин. Обезвоживание указанных хлоридов, за исключением хлорида цинка, заканчивают около 500—600° С, т. е. ниже их температур плавления. При более высокой температуре хлорид получается в сплавленном виде, и его трудно вынуть из лодочки. После окончания процесса дают прибору остыть в атмосфере хлороводорода, быстро вынимают лодочку с полученным продуктом из реактора, хлорид переносят в пробирку и запаивают.

Хлорид цинка плавится при 317° С и при работе по указанной методике сплавляется в лодочке. Чтобы избежать этого, предварительно подсушенный ZnCl₂ (3—5 г) помещают в первое колено трехколенной трубки из тугоплавкого стекла (можно без лодочки), прокалывают его в течение 15—20 мин при 200—250° С в токе сухого хлороводорода, а затем, удалив нагреванием влагу из трубки, перегоняют при 600—610° С в слабом токе в следующее колено трубки. Возгонка при указанной температуре идет медленно, для ее ускорения температуру можно по-

Таблица 7.8. Основные характеристики хлоридов

Хлорид	Цвет	Кристаллическая структура		d , г/см ³	$T_{пл}$, °С	$T_{кип}$, °С
		Тип решетки	Параметры решетки, нм			
MgCl ₂	Белый	Тригональная	$\alpha=33^{\circ}36'$	2,32	714	1370
MnCl ₂	Розовый	Та же	$a=0,622$ $\alpha=34^{\circ}35'$ $a=0,620$	2,98	650	1238
CoCl ₂	Голубой	Гексагональная	$a=0,354$ $c=1,737$	3,36	740	1050
NiCl ₂	Желтый	Та же	$a=0,353$ $c=1,734$	3,51	1009	970(возг.)
CuCl ₂	Темно-коричневый	Моноклиная	$a=0,670$ $b=0,330$ $c=0,667$ $\gamma=121^{\circ}16'$	3,05	598	—

высить до 680—700° С. Для хранения возогнанный продукт запаивают в трубке.

Многие другие обезвоженные хлориды также можно возогнать, но для этого требуются более высокие температуры (см. рис. 7.4). Обезвоживание значительных количеств предварительно подсушенных хлоридов можно проводить также и в кварцевой колбе, в горло которой вставлены две газоотводные трубки для ввода и вывода HCl. Колбу с помещенным в нее хлоридом нагревают в токе HCl до 400—450° С, повышая температуру в течение 20—30 мин. Обогревать колбу надо равномерно, не только дно, но и стенки, по возможности не допуская конденсации на них воды.

Все хлориды гигроскопичны, поэтому их по возможности нужно оставлять в том же приборе, в котором производилось обезвоживание: если это трубка, то запаять в ней, если колба — плотно закрыть ее и пробку залить парафином.

Физико-химические свойства синтезируемых хлоридов представлены в табл. 7.8.

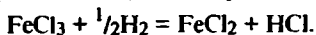
7.6. ПОЛУЧЕНИЕ НИЗШИХ ГАЛОГЕНИДОВ

7.6.1. Общая методика

Восстановление галогенидов высшей валентности металла до низшей происходит в присутствии восстановителей, дающих соединения с галогенами. Прежде чем выбрать восстановитель, следует оценить приближенно, какой путь предпочтительнее.

Рассмотрим возможности получения хлорида железа(II) в различных реакциях.

Восстановление хлорида железа(III) водородом идет по реакции

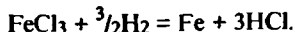


Для приближенной оценки при различных температурах можно воспользоваться данными рис. 7.1,б. Выберем температуру 500К. При данной температуре $\Delta G_f(\text{FeCl}_3) \approx -95$ кДж/моль (данные ΔG_f отнесены к молю атомов хлора), $\Delta G_f(\text{FeCl}_2) \approx -135$ кДж/моль, $\Delta G_f(\text{HCl}) = -97$ кДж/моль. Тогда имеем

$$\begin{aligned}\Delta G_{p,500} &= 2\Delta G_f(\text{FeCl}_2) + \Delta G_f(\text{HCl}) - \Delta G_f(\text{FeCl}_3) = \\ &= -270 - 97 + 285 = -82 \text{ кДж/моль},\end{aligned}$$

т. е. реакция при стандартных условиях, поскольку $K_p = p_{\text{HCl}} / p_{\text{H}_2}^{0.5}$, смещена в сторону образования хлорида железа(II).

Однако возможна и реакция



Оценим возможность ее протекания:

$$\Delta G_{p,500} \approx 3\Delta G_{\text{HCl}} - \Delta G_{\text{FeCl}_3} = -290 + 285 = -5 \text{ кДж/моль}.$$

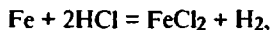
Следовательно, хотя и незначительно, но данная реакция при выбранной температуре может протекать и загрязнять хлорид железа(II).

Восстановление хлорида железа(III) железом идет по реакции



При указанных условиях $\Delta G_p < 0$. Однако $T_{\text{пл}}(\text{FeCl}_3) = 577 \text{ K}$, а $T_{\text{пл}}(\text{FeCl}_2) = 950 \text{ K}$, т. е. образующийся хлорид железа(II) будет обволакивать поверхность железа, и реакция прекратится. Температура кипения его равна 1296 K , поэтому процесс энергетически невыгоден; кроме того, следует учитывать наличие на поверхности металла оксида.

Возможна и реакция



изменение энергии Гиббса в которой

$$\Delta G_p, 500 = 2\Delta G_f(\text{FeCl}_2) - 2\Delta G_f(\text{HCl}) = -270 + 195 = -75 \text{ кДж/моль}.$$

При этом ΔG_p реакции образования хлорида железа(III) положительна (см. рис. 7.1,б). Следовательно, из всех перечисленных методов наиболее предпочтителен последний.

Чаще всего в качестве восстановителей применяют водород, так как при его взаимодействии с галогенидами при высокой температуре образуется галогеноводород, который током водорода легко удаляется из реакционного пространства.

Довольно просто осуществить процесс, когда исходные и получаемые галогениды нелетучи при температуре реакции или же летучи лишь в незначительной степени. При этом необходимо точно соблюдать температурный режим, поскольку уже небольшое повышение температуры в сочетании с длительным действием водорода приводит к восстановлению исходного соединения до металла или до галогенида в более низкой степени окисления, чем это требуется.

Если же исходные вещества летучи, следует подобрать определенную смесь водорода и восстанавливаемого галогенида и пропустить ее через раскаленную трубку. Получаемый галогенид конденсируется на более холодных стенках прибора или на специальном конденсаторе, который вводят в реактор.

Хлориды многовалентных элементов (например, хлориды ванадия, молибдена и вольфрама) восстанавливаются ступенчато.

Высшие хлориды восстанавливаются обычно при небольших концентрациях водорода; в некоторых случаях частичное отщепление хлора происходит даже при простом нагревании хлорида или при его возгонке в токе индифферентного газа. Промежуточные хлориды восстанавливаются труднее: требуются высокая концентрация водорода в газовой фазе и более высокие температуры. Водород в таких случаях нужно пропускать в значительном избытке по сравнению с теоретичес-

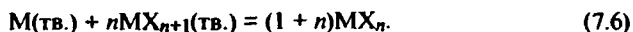
ки необходимым количеством. Если водорода недостаточно, то при восстановлении нелетучих галогенидов получается загрязненный продукт, а при восстановлении летучих — непроизводительный расход галогенида.

Другие восстановители для получения низших галогенидов используют реже, и их действие в большинстве случаев изучено еще недостаточно. Нужно отметить, что такие активные восстановители, как щелочные и щелочноземельные металлы, для этой цели не годятся, поскольку они восстанавливают все другие галогениды до металлов и неметаллов соответственно (см. рис. 7.1, а).

Из менее активных восстановителей, к которым нужно отнести простые вещества, образующие галогениды с небольшими теплотами образования, иногда используют серу, так как продукт реакции — хлорид серы — легко отделяется от галогенидов, имеющих обычно более высокие температуры испарения.

Хорошим методом для получения галогенидов металлов в самой низшей степени окисления является действие галогенида металла на раскаленный металл: например, действие хлорида хрома(III) на хром, хлорида титана(IV) на титан и т. д. Этим методом были получены даже низшие хлориды алюминия, для которого характерно устойчивое трехвалентное состояние в соединениях. Метод довольно прост по выполнению и сводится к медленному пропусканию паров галогеноводорода или галогенида при высокой температуре через слой соответствующего металла или неметалла, взятого в виде порошка. Недостаток этого метода заключается в трудности отделения галогенида от непрореагировавшего металла. Осуществлять разделение можно путем возгонки полученного галогенида при высокой температуре в атмосфере азота или в вакууме.

Неустойчивость галогенидов низких и промежуточных степеней окисления элементов часто связана с реакцией диспропорционирования, которую в общем случае можно выразить следующим образом:



Из уравнений (7.5) и (7.4) следует, что энтальпия распада галогенидов по реакции (7.6) положительна, причем большие анионы галогенидов стабилизируют низкие степени окисления элемента. По этой причине при переходе от F^- к I^- направление реакции (7.6) будет смещаться в сторону исходных веществ.

При хлорировании могут образоваться хлориды в различных степенях окисления элемента (например, при хлорировании сурьмы образуются хлориды сурьмы $SbCl_3$ и $SbCl_5$). Из сравнения данных, приведенных на рис. 7.1, б, следует, что $\Delta G_f^\circ(SbCl_3) / 3$ или $\Delta G_f^\circ(SbCl_5) / 5$ при $25^\circ C$ составляют $-107,4$ и $-69,04$ (или $-322,46$ и $-345,35$) кДж/моль Cl.

Рассчитав для реакции $3\text{SbCl}_5 + 2\text{Sb} = 5\text{SbCl}_3$ с константой равновесия

$$K_p = p_{\text{SbCl}_3}^5 / p_{\text{SbCl}_5}^3 p_{\text{Sb}}^2$$

изменение энергии Гиббса $\Delta G_p = -576,3$ кДж/моль, находим, что

$$\lg K_p = -\Delta G_p^\circ / 2,3RT = -(-576,3) / 2,3 \cdot 8,314 \cdot 298 = 101 \quad \text{и} \quad K_p \approx 10^{101}.$$

Отсюда следует, что в парах будет находиться в основном SbCl_3 . При повышении температуры количество SbCl_3 будет увеличиваться.

Для расчета температуры начала процесса хлорирования используют эмпирическое уравнение

$$T_0 = 0,00027T_{\text{кип.м}} T_{\text{кип.л}},$$

где T_0 , $T_{\text{кип.м}}$, $T_{\text{кип.л}}$ — температуры начала реакции, кипения металла и кипения хлорида соответственно.

Рассчитанные по этой формуле температуры (по шкале Цельсия) и экспериментально полученные для ряда металлов (Ca, Mg, Sn, Fe) оказались довольно близкими (соответственно указанным элементам: 475 и 460; 337 и 340; 22 и 25 ± 5 ; 276 и 280 ± 5). Очень низки температуры начала хлорирования алюминия, кремния и бора (соответственно -20 , -40 и -55°C). Однако хлорирование указанных веществ возможно только в условиях практически полного отсутствия оксидной пленки.

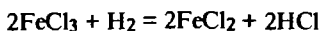
В некоторых случаях (например, для получения хлоридов одновалентных кальция или кадмия) применяется совместное нагревание расплавленных хлоридов металлов с высокими степенями окисления и металлов. Совместное нагревание галогенидов некоторых неметаллов (например, хлорида кремния) с соответствующими неметаллами иногда приводит к образованию своеобразных соединений (например, Si_2Cl_6), которые тоже можно рассматривать как продукты восстановления. Выход таких веществ сравнительно невелик.

Для получения низших галогенидов с низкой растворимостью из ионов металлов, например Cu^{2+} в водных растворах, в качестве восстановителей применяют порошкообразные металлы (например, цинк и медь), амальгамы, гидразин, SO_2 и др. Весьма эффективным методом является восстановление на катоде.

Низшие галогениды, как правило, очень гигроскопичны и легко окисляются. На воздухе под действием кислорода и влаги быстро разрушаются. Их водные растворы также легко окисляются и являются сильными восстановителями.

7.6.2. Получение индивидуальных галогенидов

Хлорид железа (II)



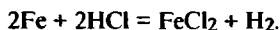
Наиболее просто FeCl_2 можно получить именно таким методом, но

FeCl_3 настолько гигроскопичен, что заметно поглощает влагу даже за время перенесения его в прибор для восстановления. Для получения чистого продукта FeCl_2 исходный FeCl_3 должен быть совершенно безводным; поэтому лучше объединить процесс получения FeCl_2 с получением FeCl_3 и проводить их последовательно в одном и том же приборе.

Хлорид железа(III) получают в трех- или четырехколенной трубке хлорированием металлического железа хлором (см. рис. 7.3). После окончания реакции хлорирования трубке дают остыть, хлор вытесняют диоксидом углерода, а последний — водородом. Трубку нагревают в токе водорода до 200—250° С, а затем температуру постепенно повышают до 530—550° С. Так как процент использования водорода невелик, его необходимо пропускать в большом избытке.

Реакцию восстановления считают законченной после того, как FeCl_3 превратится в бесцветную кристаллическую массу (выделение хлороводорода при этом прекращается). Полученный продукт охлаждают в токе водорода и запаивают в той же трубке. Реакцию восстановления можно проводить и в колбе или другом реакторе.

По другому методу FeCl_2 получают хлорированием металлического железа хлороводородом:

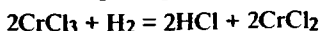


Если хлорирование вести ниже 700° С, продукт остается в реакционном пространстве. Если же хлорирование проводить при 850—1000° С, FeCl_2 возгоняется и конденсируется в холодной части прибора.

Для получения значительных количеств FeCl_2 железные опилки или стружки помещают прямо в фарфоровую трубку-реактор, соединенную с источником сухого хлороводорода и с приемником, который надевают на конец реактора, обернутый асбестом. Приемником может служить кварцевая колба или шамотный стакан. Приемник должен непосредственно соприкасаться с раскаленной частью трубчатой электропечи, в которой находится реактор. Вытеснив из трубки воздух хлороводородом, ее нагревают в токе хлороводорода до 900° С или несколько выше. Образующийся хлорид железа(II) собирается в приемнике. Чтобы продукт не конденсировался в трубке, отводящий конец ее должен быть раскален, а следовательно, должен быть коротким. Можно обогреть эту часть прибора пламенем газовой горелки.

Хлорид железа(II) — светло-зеленые гигроскопичные кристаллы, легко окисляющиеся на воздухе. Имеет тригональную решетку $a = 0,357$ нм, $c = 1,751$ нм, $c/a = 4,9048$. Плотность $d = 2,98$ г/см³, $T_{\text{пл}} = 677^\circ \text{С}$, $T_{\text{кип}} = 1012^\circ \text{С}$.

Хлорид хрома(II)



Для получения CrCl_2 1—3 г очищенного возгонкой безводного CrCl_3

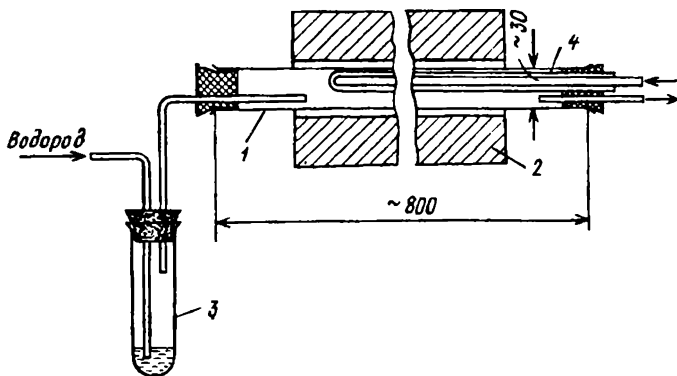


Рис. 7.16. Прибор для получения хлорида титана(III):

1 — реактор; 2 — электропечь; 3 — пробирка с хлоридом титана(IV); 4 — конденсатор, охлаждаемый воздухом

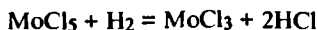
помещают в фарфоровой или кварцевой лодочке в реактор из тугоплавкого стекла, вытесняют из реактора воздух водородом и, продолжая пропускать водород, нагревают до 450—500° С. Водород, применяемый для восстановления, нужно тщательно очистить от кислорода и паров воды. Если этого не делать, продукт будет окрашен в зеленоватый цвет оксидами хрома(III), образующимися в присутствии следов кислорода.

Об окончании реакции узнают по превращению исходного вещества в кристаллическую массу, бесцветную или слегка окрашенную в голубоватый цвет, а также по прекращению выделения хлороводорода. Полученный хлорид охлаждают в токе водорода, быстро переносят в пробирку и запаивают.

Для очистки CrCl_2 можно возогнать в вакууме. Для этого безводный хлорид помещают в фарфоровой или кварцевой лодочке в трубку из того же материала, создают в ней вакуум и нагревают до 900—1000° С. Продукт собирается на более холодном конце трубки в виде белой, похожей на асбест массы, которая легко снимается со стенок узким металлическим шпателем. Чтобы предупредить окисление полученного продукта при дальнейших операциях, его лучше возогнать на специальный конденсатор (см. рис. 7.15, 7.16), быстро перенести в пробирку для запаивания, предварительно наполненную сухим диоксидом углерода, и запаять.

Безводный хлорид хрома(II) — светло-серые гигроскопичные кристаллы с ромбической решеткой $a = 0,665 \text{ нм}$, $b = 0,599 \text{ нм}$, $c = 0,348 \text{ нм}$. $T_{\text{пл}} = 824^\circ \text{ С}$, $T_{\text{кип}} = 1330^\circ \text{ С}$; $d = 2,88 \text{ г/см}^3$.

Хлорид молибдена(III)



Хлорид молибдена MoCl_3 получают из MoCl_5 в том же приборе, которым пользуются для получения MoCl_5 (рис. 7.6). В этом случае последнее колено трехколенной трубки делают более длинным (около 30—40 см). Сначала получают хлорид молибдена(V) (см. разд. 7.2.4), собирают его в среднем колене трубки и дают остыть в токе хлора. Затем хлор вытесняют из трубки сухим диоксидом углерода или хлороводородом, а последний — водородом. Не прекращая тока водорода, второе колено трубки, содержащее MoCl_5 , нагревают до 200—220° С, несколько наклонив при этом газоотводящий конец трубки. Пары MoCl_5 поступают в третье колено трубки, нагретое до 240—250° С, и там восстанавливаются до MoCl_3 . Форсировать восстановление повышением температуры или ускоренным пропуском водорода не следует. При переработке примерно 5 г исходного вещества процесс длится около 2—2,5 ч.

Хлорид молибдена MoCl_3 кирпично-красного цвета, на воздухе относительно устойчив и изменяется очень медленно (с образованием оксихлоридов). Хранить его надо в запаянной ампуле или, в крайнем случае, в банке с пробкой, залитой парафином.

Хлорид молибдена(III) — кирпично-красные моноклинные кристаллы: $a = 0,6092$ нм, $b = 0,9745$ нм, $c = 0,7275$ нм, $\beta = 124,6^\circ$. $T_{\text{разл}} > 500^\circ \text{C}$ (диспропорционирует), $T_{\text{пл}} = 795^\circ \text{C}$, $T_{\text{кип}} = 1155^\circ \text{C}$ (под давлением); $d = 3,58$ г/см³.

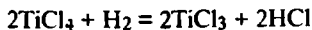
Хлорид сурьмы(III)



Исходным веществом для получения SbCl_3 служит смесь SbCl_5 и Sb , получаемая при непосредственном хлорировании металлической сурьмы. К 3 г Sb приливают 5 мл SbCl_5 и помещают в герметично закрытую колбу. Для перевода хлорида сурьмы(V) в хлорид сурьмы(III) исходную смесь в течение 2 ч нагревают при $\sim 90^\circ \text{C}$ с неметаллической сурьмой.

Трихлорид сурьмы — бесцветные гигроскопичные кристаллы с ромбической решеткой. $T_{\text{пл}} = 73,2^\circ \text{C}$, $T_{\text{кип}} = 233^\circ \text{C}$; $d = 3,14$ г/см³.

Хлорид титана(III)



Образуется при нагревании паров TiCl_4 до 650° С в токе совершенно чистого и сухого водорода с последующим быстрым охлаждением продукта.

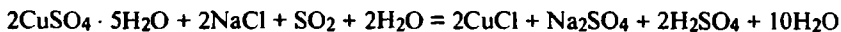
Восстановление хлорида титана(IV) проводят в фарфоровом или в кварцевом реакторе (см. рис. 7.16), к которому присоединяют пробирку с хлоридом. Реактор помещают в трубчатую электропечь. Током водо-

рода вытесняют из прибора воздух, а затем, не прекращая слабого тока водорода, включают электропечь. Когда температура реактора достигнет 600—650° С, пробирку с TiCl_4 начинают нагревать на водяной бане до 40—50° С.

Пары тетрахлорида титана, увлекаемые водородом, поступают в раскаленный реактор и там восстанавливаются до хлорида титана(III). Продукт в основном осаждается на конденсаторе. Конденсатор представляет собой кварцевую трубку, через которую для охлаждения пропускают воздух.

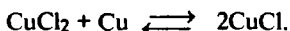
Хлорид титана(III) — темно-фиолетовые гигроскопичные кристаллы с тригональной решеткой $a = 0,6133$ нм, $c = 1,753$ нм. $T_{\text{разл}} \sim 440^\circ \text{C}$; $d = 2,64$ г/см³.

Хлорид меди(I)



Готовят эквимольный насыщенный раствор медного купороса и хлорида натрия (например, соответственно 24,97 и 5,85 г). Раствор помещают в колбу, нагревают до 60—70° С и пропускают через него SO_2 до прекращения выделения белого осадка хлорида меди(I). Осадок быстро отфильтровывают, промывают ледяной уксусной кислотой и высушивают на часовом стекле при 60—80° С до исчезновения запаха уксусной кислоты.

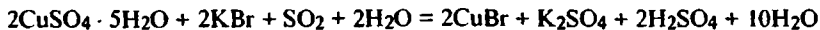
По другому методу насыщенный раствор CuCl_2 подкисляют хлороводородной кислотой и помещают в него обрезки чистой меди. Синтез ведут по реакции



Колбу закрывают пробкой с клапаном Бунзена (стеклянная трубка с резиновым наконечником, на котором делают бритвой надрез). Через несколько дней на дне колбы скапливается осадок CuCl . Металлическую медь вынимают пинцетом, осадок отделяют от раствора. Далее действуют, как описано выше.

Хлорид меди(I) — бесцветные кристаллы с кубической решеткой $a = 0,5416$ нм. $T_{\text{пл}} = 430^\circ \text{C}$, $T_{\text{кип}} = 1212^\circ \text{C}$; $d = 3,7$ г/см³.

Бромид меди(I)



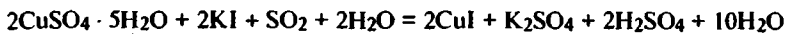
Получают аналогично монохлориду меди.

Выпавший осадок промывают декантацией 3—4 раза, используя для этого воду, насыщенную SO_2 , и фильтруют, следя за тем, чтобы на фильтре все время была вода (во избежание окисления меди). Для промывания можно также применять воду, содержащую растворенный SO_2 . Затем продукт промывают абсолютным спиртом, содержащим

SO₂. Сушить продукт можно в атмосфере SO₂ или в вакууме, например в вакуум-эксикаторе над серной кислотой или P₄O₁₀.

Бромид меди(I) — бесцветные кристаллы, с кубической решеткой $a = 0,5691$ нм. $T_{\text{пл}} = 489^\circ \text{C}$, $T_{\text{кип}} = 1355^\circ \text{C}$; $d = 4,72$ г/см³.

Иодид меди(I)



Получают аналогично монохлориду меди.

Белый осадок отфильтровывают, промывают водой, содержащей небольшое количество SO₂, а затем спиртом и эфиром. Осадок переносят в пробирку с газоотводной трубкой, которую присоединяют к вакуум-наосу. После удаления эфира пробирку можно нагреть до 100° С. Хранить следует в плотно закрытой склянке или в запаянной ампуле.

Иодид меди(I) — бесцветные кристаллы, имеющие кубическую решетку $a = 0,6150$ нм. $T_{\text{пл}} = 600^\circ \text{C}$, $T_{\text{кип}} = 1320^\circ \text{C}$; $d = 5,65$ г/см³.

7.7. ДРУГИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ

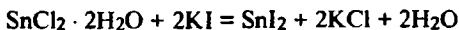
Фторид алюминия



Получают прокаливанием гексафторалюмината аммония (NH₄)₃[AlF₆] в фарфоровой лодочке. Лодочку помещают в фарфоровую трубку, обогреваемую трубчатой электропечью. Прокаливание ведут в токе сухого азота в течение 2 ч при 900° С (температура красного каления).

Фторид алюминия — бесцветные кристаллы моноклинной структуры $a = 0,591$ нм, $b = 1,024$ нм, $c = 0,616$ нм, $\beta = 108^\circ$. $T_{\text{возг}} = 1280^\circ \text{C}$; $d = 3,07$ г/см³.

Иодид олова(II)



К водному концентрированному раствору, содержащему 11 г хлорида олова(II), подкисленному 2—3 мл разбавленной хлороводородной кислотой, приливают при перемешивании концентрированный раствор, содержащий 10 г иодида калия (половинное количество иодида, необходимого для реакции). Выпавший осадок отфильтровывают, промывают несколько раз небольшим количеством воды и высушивают.

Если для осаждения взять избыток иодида калия, образуется желтая двойная соль, загрязняющая продукт.

Для очистки иодид олова(II) перекристаллизовывают из спирта и высушивают; для дальнейшей очистки его можно возогнать в вакууме или в токе азота в кварцевой трубке.

Иодид олова(II) — кристаллы красного цвета с моноклинной решеткой $a = 1,417$ нм, $b = 0,4535$ нм, $c = 1,087$ нм, $\beta = 92^\circ$. $T_{\text{пл}} = 320^\circ \text{C}$, $T_{\text{кип}} = 714^\circ \text{C}$; $d = 5,28$ г/см³.

ГЛАВА 8

КАРБИДЫ, НИТРИДЫ, СУЛЬФИДЫ, СЕЛЕНИДЫ

8.1. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

Рассмотрим бинарные соединения типа A_mB_n , не относящиеся по свойствам ни к типичным солям, ни к интерметаллическим соединениям. Если такие вещества расположить в ряд, то крайние члены его будут напоминать по свойствам соли и интерметаллические соединения соответственно.

Обычно бинарные соединения приближаются по свойствам к солям при усилении неметаллических свойств элемента В. Так, в естественном ряду — карбиды, нитриды, теллуриды, сульфиды, иодиды металлов — наблюдается, в частности, постепенное усиление свойств, характерных для солей. Иодиды и большинство сульфидов являются типичными солями. Аналогичная закономерность наблюдается и при усилении металлических свойств элемента А. В ряду сульфидов это можно выявить при переходе от соединений неметаллов (V и IV групп Периодической системы) к металлам (III группы). Так, сульфид алюминия в отличие от сульфидов азота уже относится к солям, хотя и подвергается в водных растворах полному гидролизу.

Переход к интерметаллическим соединениям наблюдается при усилении металлических свойств обоих элементов, имеющих в составе соединений. Например, в ряду соединений металлов с элементами V группы (нитриды, фосфиды, арсениды, антимониды, висмутиды) многие соединения сурьмы уже являются интерметаллическими.

Углерод с менее электроотрицательными элементами образует карбиды. Эти соединения по типу химической связи можно разделить на следующие:

ковалентные: SiC , B_4C (полимерные вещества, которым свойственны высокая твердость, тугоплавкость, химическая инертность);

ионно-ковалентные: Be_2C , Al_4C_3 — метаниды; $\text{M}_2\text{C}_2^{+1}$, MC_2^{+2} ,

$\text{M}_2(\text{C}_2)_3^{+3}$ — ацетилениды (Na_2C_2 , Cu_2C_2 , Au_2C_2 , HgC_2 и др.); ацетилениды s-элементов I группы, d-элементов I и II групп взрываются, так как являются термодинамически неустойчивыми (рис. 8.1);

металлические — образуются d-элементами IV — VIII групп (известно, что Ru, Rh, Pd, Ir, Pt карбидов не образуют).

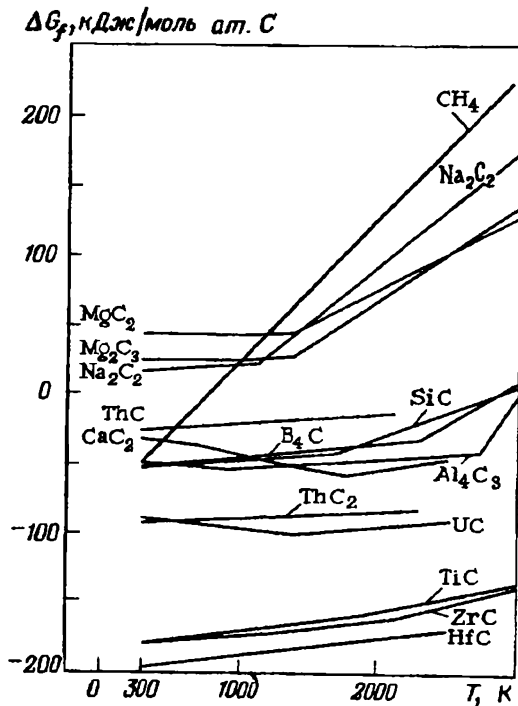


Рис. 8.1. Зависимость энергии Гиббса образования карбидов от температуры

При высоких температурах азот окисляет многие металлы и неметаллы с образованием соответствующих нитридов. Кристаллические нитриды *s*-элементов I и II групп являются химически активными веществами. Некоторые нитриды *p*-элементов III и IV групп образуют твердые полимерные вещества с высокими температурами плавления (2000—3000° C) и являются диэлектриками или полупроводниками (BN, AlN, Si₃N₄, Ge₃N₄ и др.).

Подобно карбидам, нитриды *d*-элементов IV—VI групп отличаются большой твердостью, высокими температурами плавления (2000—4000° C), часто превосходящими $T_{пл}$ металлов, что подтверждают сравнительные данные (в ° C), приведенные ниже:

Металлы			Карбиды			Нитриды		
Ti	V	Cr	TiC	VC	CrC	TiN	VN	CrN
1677	1917	1900	3067	2648	1810	2949	2177	1500
Zr	Nb	Mo	ZrC	NbC	MoC	ZrN	NbN	MoN
1852	2487	2610	3420	3600	2600	2982	2204	разл.
Hf	Ta	W	HfC	TaC	WC	HfN	TaN	WN
2222	2997	3380	3928	3983	2776	3387	3093	разл.

d-Элементы VIII группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) нитридов не образуют.

Близость свойств карбидов и нитридов *d*-элементов (типы кристаллических решеток, типы связей, электрические и магнитные свойства) объясняется подобием их электронной структуры, размеров и электроотрицательностью атомов углерода и азота. Это не наблюдается у боридов, сульфидов и др. Из-за лишнего электрона у атома азота свойства нитридов V группы более близки к свойствам карбидов металлов VI группы, чем V.

Близки и методы получения карбидов и нитридов металлов.

8.2. ПОЛУЧЕНИЕ КАРБИДОВ

8.2.1. Выбор условий синтеза карбидов

Термодинамической основой выбора условий синтеза карбидов является диаграмма $\Delta G - T$. Из анализа данных диаграммы, представленной на рис. 8.2, следует, что оксиды таких металлов как Ti, W, Cr, Si способны восстанавливаться углеродом. Так, при 1000°C (есть пересечение с пунктирной линией, точка пересечения примерно соответствует началу реакции) диоксид титана восстанавливается, в частности, до карбида (при этом достигается больший выигрыш энергии, чем при

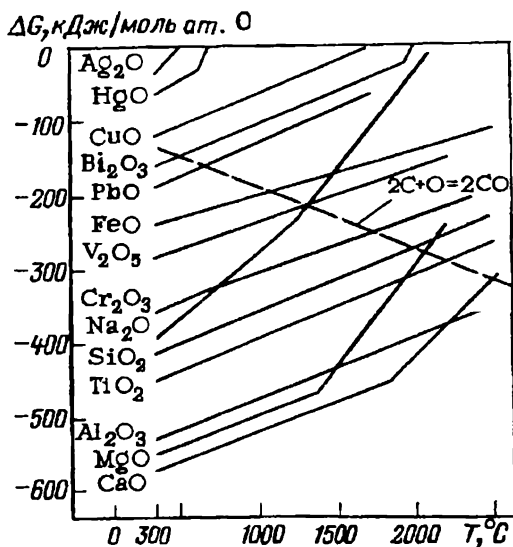
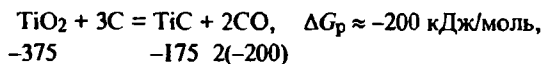
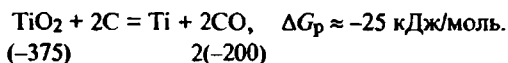


Рис. 8.2. Зависимость энергии Гиббса образования оксидов и карбидов от температуры

восстановлении до металла):



а не до металла



По этой причине восстановление оксидов широко используется для получения карбидов Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr и др.

Взаимодействие металла с углеродом при высоких температурах также возможно. Реакция идет при высоких температурах, но даже и в этом случае наблюдается выигрыш энергии.

Для получения карбидов используют методы порошковой металлургии, плавнения, вспомогательного металлического «растворителя» и метод с использованием галогенида.

Рассмотрим конкретно эти методы.

Метод порошковой металлургии. В основе методов порошковой металлургии лежит способ приготовления прессованных образцов, состоящих из порошкообразных оксидов металлов и углерода (графита) высокой дисперсности, а также последующее их прокаливание при $\sim 1000^\circ \text{C}$, т. е. ниже температуры плавления.

В частности, при синтезе TiC карботермическую смесь прессуют, затем медленно нагревают сначала при $\sim 800^\circ \text{C}$, а потом в токе очищенного водорода при 1900°C . Затем проводят отжиг продукта в вакууме в течение 1—2 ч и, наконец, охлаждают. Таким методом получают карбиды Ti, Zr, Hf, V, Nb и др.

Метод плавления заключается в том, что металл расплавляют вместе с графитом в графитовых тиглях. Метод имеет ограниченное применение, поскольку требует использования высоких температур ($\sim 2000^\circ \text{C}$), при которых происходит испарение металла.

Метод вспомогательного растворителя. Реакционную смесь помещают в расплав металла (с целью понижения температуры реакции его с графитом), в котором могут расплавляться карбиды. Наиболее подходящим вспомогательным металлическим растворителем является сплав 70% железа и 30% никеля. Для приготовления исходной смеси берут 10 г титановой губки, 2,5 г графитового порошка и 40 г сплава железа с 30% никеля. Шихту нагревают при 2000°C в вакууме в течение 30 мин.

Метод с использованием галогенидов или оксидов. Предполагается использование в качестве исходного галогенидного соединения металла в парообразном состоянии. При синтезе обычно используют смеси галогенидов и их восстановителей. Например, при получении карбида TiC используют смесь $\text{TiCl}_4 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$. Реакцию проводят при 1200°C . Кристаллы TiC можно вырастить на вольфрамовой нити.

8.2.2. Общая методика

Для непосредственного взаимодействия металлов с углем (метод порошковой металлургии) используют наиболее чистый углерод, например прокаленную сажу или уголь, полученный прокаливанием чистого сахара. Металлы обязательно должны быть в виде тонких порошков (диаметр частичек не более 0,1—0,2 мм). Для измельчения металлов можно применять ступки из твердой стали.

Некоторые металлы, например титан, цирконий, тантал и др., измельчить практически невозможно, но прокалив их при высокой температуре в атмосфере водорода можно перевести металлы в гидриды, например TiH_2 и др. Гидриды, как правило, хрупкие вещества, которые измельчают в стальной ступке. Для получения порошкообразного металла измельченные гидриды выдерживают в вакууме при 800—900° С в течение 2—3 ч. Для получения карбидов предпочтительны металлы, полученные восстановлением оксидов водородом.

Уголь и металл берут в стехиометрических количествах, 4—5 г смеси тщательно перемешивают и прессуют в таблетки под давлением не менее 150 кгс/см². Для этой цели можно применять обычный (школьный) пресс и специально изготовленную стальную пресс-форму. Таблетку помещают в фарфоровую или в кварцевую трубку и прокаливают в атмосфере аргона или азота. Время прокаливания колеблется в зависимости от степени измельчения металла и его природы, которые определяют скорость диффузии углерода в металл. Если использовать металл в виде тончайшего порошка, реакция заканчивается за 2—3 ч.

При отсутствии пресса исходную смесь можно прокалить, утрамбовав ее в фарфоровой или кварцевой лодочке. В этом случае процесс образования карбидов замедляется вследствие ухудшения контакта между частичками металла и угля.

Используемый газ тщательно очищают от следов кислорода. Лучше всего для этой цели пропустить его через раскаленную трубку, наполненную магниевыми, кальциевыми или в крайнем случае железными стружками. Реакцию проводят и в запаянных кварцевых ампулах под вакуумом.

Для гомогенизации продукт иногда измельчают в ступке, снова спрессовывают и прокаливают.

Получить карбид этим методом можно также в электрической дуге (метод плавления). Шихту помещают в графитовый тигель, засыпают избытком угля и вставляют в нее графитовый электрод. К тиглю и к электроду подводят электрический ток напряжением 40—60 В и силой 15—20 А. Для создания контакта верхнюю часть электрода и внешнюю поверхность тигля покрывают медью электролитическим способом, а затем обвивают медной лентой, к которой и подводят электрический ток. Электрод опускают до соприкосновения с дном тигля, а затем его несколько поднимают. В этом случае создается электрическая дуга.

Через 4—5 мин ток выключают и после охлаждения вынимают из тигля готовый продукт, который часто получается в сплавленном виде. Способ пригоден для получения карбидов самых разнообразных металлов, например железа, титана, молибдена, вольфрама, алюминия и др. Вместо металлов можно брать и их оксиды.

Этим способом, однако, трудно получить карбиды строго постоянного состава. В большинстве случаев они содержат несколько заниженное количество углерода.

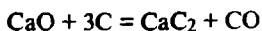
При взаимодействии металлов или их оксидов с метаном реакцию проводят в фарфоровых, кварцевых или графитовых трубках (кварц при высоких температурах постепенно разрушается). Навеску металла или оксида металла помещают в фарфоровой или кварцевой лодочке в трубку и после вытеснения метаном воздуха прокаливают в слабом токе. Время прокаливания определяется степенью измельчения металла. Порошкообразные металлы насыщаются углеродом за 1—2 ч. Если же металл взят в реакцию в виде кусочков, то время реакции значительно увеличивается, так как процесс носит диффузионный характер.

Процесс получения карбидов из оксидов является ступенчатым: вначале оксид восстанавливается водородом и метаном до металла, который затем насыщается углеродом. Поскольку металлы получают в мелкодисперсном состоянии, насыщение углеродом проходит довольно быстро — в течение 1—2 ч. Дальнейшее прокаливание полученного карбида в токе метана может привести к загрязнению его углем, который образуется в результате термического разложения метана и отлагается на поверхности карбида.

При взаимодействии хлоридов с метаном реакцию также проводят в фарфоровых или кварцевых трубках. Трудновозгоняемый хлорид металла помещают в трубку в фарфоровой или кварцевой лодочке, воздух из трубки вытесняют метаном и затем трубку нагревают в электропечи. Поскольку большинство хлоридов легко возгоняется, нагревание следует начинать с низких температур и по мере прохождения реакции постепенно повышать температуру. Окончание реакции узнают по прекращению выделения хлороводорода из конца трубки, отводящей газы. Дальнейшее прокаливание полученного карбида может привести к отложению на его поверхности угля.

8.2.3. Получение индивидуальных карбидов

Карбид кальция



Получают CaC_2 в специальной дуговой печи, которую можно изготовить в лаборатории.

Печь (рис. 8.3) состоит из двух огнеупорных кирпичей 1, в которых по длине сделаны желобки для угольных электродов 3, а в центре —

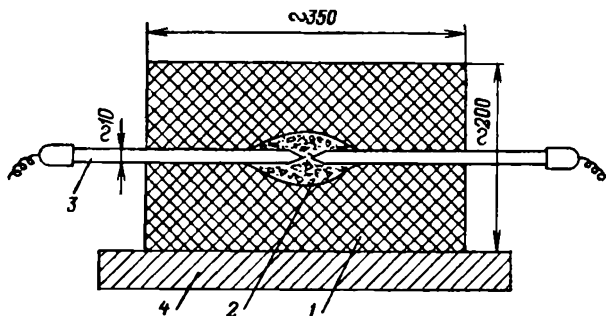


Рис. 8.3. Дуговая печь для получения карбидов. Пояснения в тексте

небольшое углубление, куда помещают реакционную смесь 2. Электрический ток подводят к электродам через специальные контакты, которые могут иметь различное устройство. Так, на концы углей можно плотно надеть медные трубки или, сделав на конце угля муфточку из тонкой медной пластинки, плотно затянуть ее болтами.

Согласно стехиометрии, на 5,6 г свежеприготовленного оксида кальция надо взять 3,6 г порошкообразного угля, однако на практике из-за выгорания угля его берут больше — около 4—4,5 г. Приготовленную смесь помещают в углубление нижнего кирпича, вставляют в желобки угли и закрывают верхним кирпичом. Внутренние концы углей должны находиться на расстоянии 3—3,5 см друг от друга. Затем включают электрический ток (напряжение 50—60 В) и один из углей, осторожно поворачивая вокруг оси, приближают к другому, прочно закрепленному в лапке штатива. В момент соприкосновения углей возникает электрическая дуга, после чего угли раздвигают на 1—2 см.

Электрическая дуга может возникнуть и без прямого контакта между электродами, так как уголь является проводником электрического тока. Такое возникновение электрической дуги тем более вероятно, чем выше напряжение.

Образование карбида кальция при небольших количествах исходных веществ заканчивается очень быстро, в течение нескольких минут. Время, необходимое для осуществления реакции, зависит также и от силы электрического тока.

Карбид кальция и другие карбиды можно получать и в графитовом тигле, который играет роль одного из полюсов. Другим полюсом служит графитовый стержень, вставленный в смесь оксида кальция с углем. Графитовый тигель для уменьшения теплоотдачи помещают в шамотный стакан или в тигель, закрывающийся крышкой с отверстием для графитового стержня. Шамотный стакан имеет внизу отверстие, через которое вводится электрический провод. Соединение тигля с проводом осуществляется через железный стакан, плотно надетый на

тигель. Можно также тигель обернуть медной лентой, стянув ее болтом, к которому при помощи гаек прикрепить электрический провод.

Смесь оксида с углем помещают в тигель, засыпают сверху небольшим количеством угля и нагревают в электрической дуге. Чтобы электрическая дуга образовалась только между углем и дном тигля, расстояние от электрода до дна тигля должно быть меньше расстояния от электрода до стенок тигля. После расплавления массы в тигле электрический ток выключают. Затем тигель охлаждают и вынимают продукт.

Во время работы с электрической дугой необходимо соблюдать противопожарные меры и пользоваться темными очками.

Карбид кальция получается недостаточно чистым, в виде грязно-черной твердой массы. Технический карбид содержит примеси исходных веществ. Во влажном воздухе он постепенно разлагается с выделением ацетилена и гидроксида кальция. Хранить продукт нужно в хорошо закрытом сосуде.

Карбид кальция — белые кристаллы с тетрагональной решеткой $a = 0,388$ нм, $c = 0,377$ нм. Плотность $d = 2,2$ г/см³, $T_{пл} = 2160^\circ$ С.

Карбид лития



Смесь, состоящую из 7 г лития, нарезанного мелкими кусочками, и 12 г чистой сажи, помещают в стальной лодочке в трубку из того же материала. Трубку вставляют в фарфоровую трубку, соединенную с вакуум-насосом. В приборе создают вакуум, смесь нагревают до $600-700^\circ$ С и выдерживают при этой температуре около получаса. При более высоких температурах карбид начинает разлагаться на элементы.

Продукт бурого цвета; во влажном воздухе легко разлагается с выделением ацетилена. Хранить его нужно в запаянной ампуле.

Карбид лития — белое кристаллическое вещество, $d = 1,65$ г/см³.

Карбид алюминия



Получают путем непосредственного соединения простых веществ при высоких температурах.

Смесь 1 г сажи и 6 г порошкообразного алюминия смачивают скипидаром, помещают плотным слоем в шамотный тигель и засыпают сверху слоем угля. Тигель закрывают крышкой и все щели тщательно промазывают огнеупорной глиной, смешанной с волокнистым асбестом. После предварительного подсушивания тигля со смесью в сушильном шкафу смесь прокалывают в течение 30 мин при температуре не ниже 1200° С. Более высокая температура способствует быстрому протеканию реакции. После охлаждения продукт обрабатывают на холоду

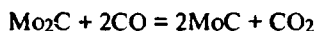
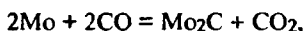
разбавленной HCl (или раствором щелочи) для удаления избытка алюминия. Полученный в виде мелкокристаллического порошка карбид отмывают водой от хлорида алюминия, затем воду быстро смывают спиртом и препарат сушат в сушильном шкафу при 80—90° С.

Чистый продукт, не содержащий нитрида алюминия, получается путем прокаливания смеси алюминия и сажи, взятых в стехиометрических количествах, в атмосфере водорода при 1800—1900° С в течение 2—3 ч. Полученную смесь растирают и еще раз прокаливают при той же температуре.

От действия влаги соединение постепенно разлагается. Поэтому хранить его нужно в склянке с притертой или залитой парафином пробкой.

Карбид алюминия Al_4C_3 — желтые кристаллы с тетрагональной решеткой $a = 0,4203$ нм, $c = 0,2584$ нм, $c/a = 0,6148$. Плотность $d = 2,35$ г/см³, $T_{пл} = 2200^\circ$ С.

Карбиды молибдена



Получают, насыщая углеродом порошкообразный свежевостановленный молибден. В качестве источника углерода берут монооксид углерода или метан.

Монооксид углерода — ядовитое вещество, поэтому работу следует проводить под тягой.

Помещают 0,5—1 г порошкообразного металла в фарфоровой лодочке в фарфоровую трубку. Вытесняют воздух из прибора монооксидом углерода и, продолжая пропускать CO, нагревают трубку в печи до образования карбидов.

Степень насыщения металла углеродом зависит от температуры и длительности обработки. При 800° С через 5—6 ч получается MoC. Если продлить время обработки металла оксидом углерода, то количество углерода, содержащегося в карбиде, увеличивается. Если же, не изменяя температуры, науглероживание закончить раньше (через 2—2,5 ч), то получается Mo_2C . При более высоких температурах для реакции требуется меньше времени. После окончания реакции продукт охлаждают в слабом токе монооксида углерода.

Этот метод нельзя рекомендовать для получения карбидов строго определенного состава.

Насыщение углеродом идет очень быстро при пользовании смесью метана с водородом (1:1). Такую смесь легко приготовить из природного газа и водорода, пропуская их в нужном соотношении в реакционную трубку. Науглероживание этим способом требует в 2—2,5 раза меньше времени, чем описанным выше способом. Однако метан в качестве науглероживающей среды хуже CO, так как получаемые кар-

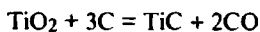
биды могут загрязниться углеродом вследствие легкой диссоциации метана с выделением углерода.

Карбиды молибдена можно также получать из смеси оксида молибдена(IV) с углем в электрической дуге методом, применяемым для изготовления карбида кальция. Уголь берут в таком количестве, чтобы его было достаточно для восстановления MoO_3 и для насыщения металла углеродом. Эту смесь нужно прикрыть сверху кусочками угля, чтобы предупредить выгорание угля из смеси.

Продукт получается в виде темной массы, обладающей большой твердостью. Содержание углерода в нем колеблется в зависимости от продолжительности опыта и от степени выгорания угля. В отдельных случаях состав продукта может отвечать стехиометрическому.

Карбид молибдена — вещество серого цвета с гексагональной решеткой $a = 0,2901$ нм, $c = 0,2768$ нм, $c/a = 0,9542$. Плотность $d = 8,9$ г/см³, $T_{\text{пл}} = 2520^\circ \text{C}$.

Карбид титана



Чистый карбид титана, содержащий 20% углерода, получить очень трудно. Объясняется это тем, что углерод в кристаллической решетке карбида легко замещается кислородом и азотом. В результате образуется твердый раствор $\text{Ti}(\text{C}, \text{O}, \text{N})$.

Наиболее просто карбид титана приготовить расплавлением шихты из 8 г TiO_2 и 4 г угля в пламени электрической дуги. Работу проводят так же, как и при получении карбида кальция. Продукт обычно содержит небольшое количество кислорода и азота.

В производственных условиях принят метод прокаливания при $1800\text{—}2000^\circ \text{C}$ смеси TiO_2 и сажи в токе сухого водорода, не содержащего азота. При соблюдении определенной скорости пропускания водорода и скорости нагрева этим методом получают довольно чистый продукт, содержащий 19% углерода и следы кислорода, азота.

Этот метод можно применить и в лабораторных условиях. В качестве реактора пользуются графитовой трубкой, нагреваемой током низкого напряжения. Исходную смесь в графитовой лодочке помещают в реактор и, вытеснив предварительно воздух водородом, прокаливают ее в медленном токе водорода в течение 30—40 мин, постепенно повышая температуру.

Если после окончания реакции образования карбида титана продолжать прокаливание продукта в токе водорода, то происходит его оксикарбонизация. Оптимальный режим прокаливания устанавливается в каждом отдельном случае опытным путем. Содержание углерода в карбиде титана, полученном описанным методом, колеблется от 12 до 14%.

Продукт, содержащий теоретическое количество углерода (20,05%),

получен на раскаленной угольной нити, помещенной в атмосферу хлорида титана(IV), а также прокаливанием порошкообразного гидроксида титана с теоретически рассчитанным количеством сажи.

Карбид титана — серые кристаллы с кубической решеткой $a = 4,3276$ нм. Плотность $d = 4,92$ г/см³, $T_{пл} = 2780^\circ$ С.

Карбид железа

Белый чугун (4—5 г), содержащий минимальное количество кремния, растворяют в ледяной уксусной кислоте, разбавленной водой в соотношении 1:1. Взаимодействие идет медленно. Полученный серый порошок промывают разбавленной уксусной кислотой, водой, спиртом, эфиром и высушивают.

Продукт может быть несколько загрязнен гидратированным оксидом кремния.

Трикарбид железа Fe_3C — серые кристаллы с ромбической решеткой $a = 0,5099$ нм, $b = 0,6867$ нм, $c = 0,4534$ нм. Плотность $d = 7,7$ г/см³, $T_{пл} = 1700^\circ$ С.

8.3. ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДОВ

8.3.1. Методы получения и выбор условий

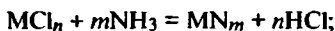
Нитриды синтезируют: при азотировании порошков металлов или гидридов металлов (Ti, Zr, Al и др.):



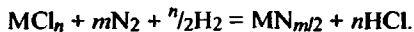
при азотировании порошков оксидов металлов в присутствии углерода:



при взаимодействии хлоридов металла с аммиаком:



осаждением из газовой фазы при взаимодействии галогенида металла с азотом в среде водорода:



Выбор температур реакции можно приближенно оценить на основе зависимости энергии Гиббса образования нитридов от температуры (рис. 8.4). Так, нитриды хрома, вольфрама, молибдена нельзя получить при температуре выше 1000, 800, 700° С соответственно, поскольку попадаем в область разложения. Для проведения реакции используют аммиак и тонкоизмельченные порошки металлов. Реакция в этом случае протекает в течение 2—3 недель.

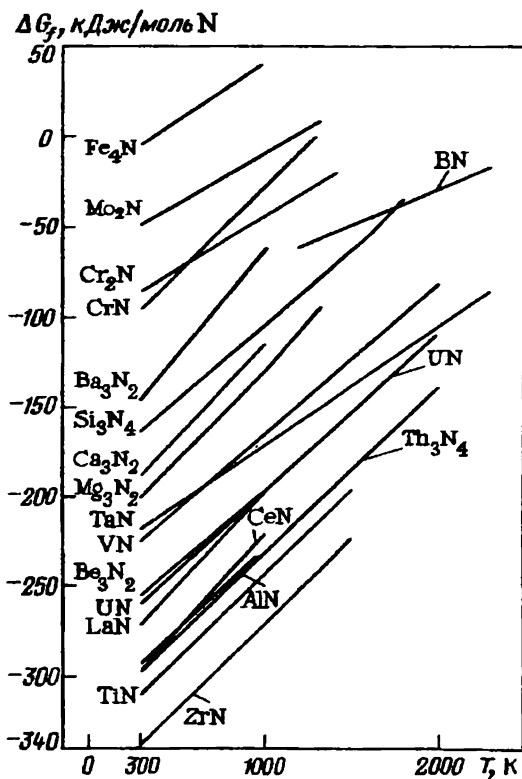


Рис. 8.4. Зависимость энергии Гиббса образования нитридов от температуры

Из рис. 8.4 следует, что наибольшая активность металлов к азоту проявляется у Zr и Ti, так как при взаимодействии этих металлов наблюдается наибольший выигрыш энергии Гиббса.

8.3.2. Общая методика

При взаимодействии металлов с азотом или аммиаком реакцию проводят в трубчатых печах. Металлы в измельченном виде (2—3 г) помещают в фарфоровой или кварцевой лодочке в такую же трубку, находящуюся в электропечи. Трубку закрывают пробками, в которые вставлены газоотводящая и газоподводящая трубки. После полного вытеснения воздуха из реактора азотом или аммиаком включают электропечь и нагревают реактор. Газы пропускают медленной струей (1—2 пузырька в секунду) в течение 2—3 ч. Необходимо отметить, что насыщение металла азотом интенсивно идет в первый момент, в дальнейшем реакция сильно замедляется. В некоторых случаях реакция заканчивается только через 5—10 ч.

Применяемый для реакции азот не должен содержать паров воды и кислорода во избежание загрязнения продукта оксидами. Для очистки азот пропускают через раскаленную трубку, наполненную медными стружками или проволокой. Более тщательная очистка достигается при пропускании азота через раскаленную трубку, наполненную магниевой стружкой. Для наблюдения за током азота перед трубкой помещают промывалку с серной кислотой, которая является счетчиком газовых пузырьков, проходящих через раствор.

Аммиак, получаемый для этой работы лабораторным способом, пропускают через колонку, наполненную кусковым гидроксидом калия (или натрия), а затем через промывалку, наполненную концентрированным раствором щелочи. Промывалка служит одновременно и счетчиком газовых пузырьков.

Подобным же методом получают нитриды при взаимодействии оксидов с аммиаком.

Метод взаимодействия оксидов с азотом в присутствии углерода применяют при получении нитридов из оксидов, которые не восстанавливаются водородом (например, оксиды титана, циркония, тантала):



Необходимое для реакции количество углерода определяют по приведенному уравнению, т. е. с учетом его окисления до CO. Если же этим методом получать нитриды металлов, оксиды которых сравнительно легко восстанавливаются, например оксид железа, то в реакции получается как CO, так и CO₂, а количественное соотношение между ними зависит от температуры реакции. В этом случае точно рассчитать количество углерода, необходимое для восстановления, очень трудно, и получаемый нитрид оказывается загрязненным или углеродом, или оксидом металла.

При получении нитридов этим способом точно отвешивают на аналитических весах 2—3 г прокаленного оксида и рассчитанное количество угля, необходимое для его восстановления. Вещества тщательно перетирают до однородной смеси. Из смеси прессуют брикеты под давлением не менее 150 кгс/см². Полученные брикеты помещают в фарфоровую или кварцевую трубку, находящуюся в трубчатой электропечи, воздух из трубки полностью вытесняют азотом и затем печь нагревают, пропуская через трубку ток азота. Азот предварительно полностью освобождают от следов кислорода, пропустив его через трубку с железными, медными или магниевыми стружками.

Через 2—3 ч прокаливания продукт охлаждают в токе азота. Большинство нитридов, полученных этим способом, на воздухе устойчивы.

При взаимодействии хлоридов металлов с аммиаком соли восстанавливаются водородом, образующимся при разложении аммиака, с последующим насыщением металла азотом, например:

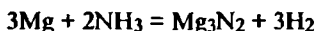


Помещают 3—4 г хлорида металла в фарфоровой или кварцевой лодочке в такую же трубку, воздух из трубки вытесняют аммиаком, а затем нагревают хлорид в токе аммиака в течение 2—3 ч. Нагревание проводят постепенно, все время пропуская ток аммиака над хлоридом, поскольку большинство хлоридов испаряется при температуре нитрования. После окончания реакции продукт охлаждают в токе аммиака.

Большинство нитридов на воздухе устойчиво. Однако некоторые из них под действием влаги воздуха разлагаются, и поэтому их нужно хранить в запаянных ампулах.

8.3.3. Получение индивидуальных нитридов

Нитрид магния



Получают прокаливанием металлического магния в токе аммиака.

Свежеприготовленные опилки магния засыпают тонким равномерным слоем в фарфоровую или кварцевую трубку. К одному из концов трубки присоединяют источник сухого аммиака, а к другому — резиновый шланг, отводящий непрореагировавший аммиак в поглотитель. В качестве поглотителя можно использовать стеклянную воронку, опрокинутую над водой, налитой в стакан. Между трубкой и поглотителем помещают трубочку, наполненную твердым КОН. Воздух из реакционной трубки вытесняют током аммиака и, не прекращая подачи аммиака, трубку нагревают до 700° С. При этой температуре магний выдерживают около 1 ч.

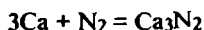
Образование нитрида магния сопровождается выделением значительного количества тепла. Во время реакции следует непрерывно пропускать сильный ток аммиака, чтобы не произошло засасывания воздуха с противоположного конца трубки.

Нитрид магния можно получать также и при нагревании свежеприготовленных опилок магния в токе азота. В этом случае магний в лодочке, сделанной из оксида алюминия, помещают в кварцевую трубку и нагревают при 650—700° С в слабом токе азота, совершенно сухого и не содержащего кислорода, в течение 2—3 ч. Затем не прекращая тока азота, нагревают при 950° С в течение 2 ч. Азот для очистки от следов влаги и кислорода пропускают через трубку с раскаленной медью, а затем через трубку с фосфорным ангидридом.

Этим методом получен продукт, содержащий 99,1% Mg_3N_2 .

Нитрид магния — желто-зеленые кристаллы с кубической решеткой $a = 0,4766$ нм. Плотность $d = 2,71$ г/см³, $T_{\text{разл}} = 1500^\circ \text{C}$.

Нитрид кальция

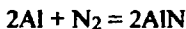


Получают нагреванием металлического кальция в атмосфере азота.

Металлический кальций очищают с поверхности от оксидов и помещают 2—3 г в стальной или никелевой лодочке в трубку из тугоплавкого стекла. (При пользовании кварцевой или фарфоровой лодочкой продукт загрязняется кремнием.) Затем воздух из трубки вытесняют сухим азотом, не содержащим кислорода (см. предыдущую методику), и трубку нагревают до 400—440° С, непрерывно пропуская азот. Реакция сопровождается выделением значительного количества тепла.

Нитрид кальция — темно-коричневые кристаллы с кубической решеткой $a = 1,140$ нм. Плотность $d = 2,63$ г/см³, $T_{пл} = 1195^\circ$ С.

Нитрид алюминия

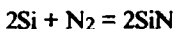


Взбалтывают 3 г свежеприготовленного порошка алюминия с эфиром, сливают эфир и после испарения растворителя помещают алюминий в никелевой лодочке в фарфоровую трубку, находящуюся в электропечи. Вытеснив воздух током чистого и сухого азота, печь нагревают до 820° С, продолжая пропускать сильный ток азота, так как его поглощение алюминием протекает довольно интенсивно и возможно засасывание воздуха с обратного конца трубки. Через 10—15 мин трубку охлаждают в токе азота; полученный продукт измельчают в порошок. Измельченный порошок снова помещают в печь и еще раз прокаливают в токе азота, лучше при более высокой температуре, например при 1100—1200° С. Эта операция необходима, так как нитрид, образующийся на поверхности алюминия, покрывает его пленкой, что сильно замедляет окончание реакции.

Для удаления возможных примесей непрореагировавшего алюминия порошок прокаливают при 600—700° С в токе сухого хлороводорода; при этом образуется хлорид алюминия, который возгоняется, а нитрид остается без изменения.

Нитрид алюминия — белые кристаллы с гексагональной решеткой $a = 0,311$ нм, $c = 0,497$ нм, $c/a = 1,5981$. Плотность $d = 3,26$ г/см³, $T_{пл} = 2200^\circ$ С.

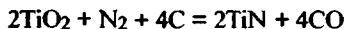
Нитриды кремния



Прокаливают 3—5 г порошкообразного кремния в токе азота в трубчатой печи при 1400° С. Следы кислорода и паров воды в азоте загрязняют нитриды Si. Насыщение кремния азотом протекает постепенно, и продукт, отвечающий формуле Si₃N₄, получается только через ~ 9 ч. Если же процесс прекратить раньше, то продукты будут содержать меньше количество азота.

Нитрид кремния — бесцветные кристаллы с гексагональной решеткой $a = 0,776$ нм, $c = 0,564$ нм. Плотность $d = 3,44$ г/см³, $T_{пл} = 1900^\circ$ С (возгоняется).

Нитрид титана



Смешивают 8 г прокаленного TiO_2 с 2,41 г (точно) чистой сажи. Эту смесь помещают в лодочку из молибдена или в крайнем случае из графита и прокаливают в токе чистого азота при 1250°C в течение 3 ч.

Можно получать нитрид титана непосредственным взаимодействием металлического титана с чистым азотом. Для этого титан (в виде мелкого порошка или опилок) прокаливают в токе азота при 1200°C в течение 2 ч.

Нитрид титана имеет переменный состав TiN_x ($x = 0,56 \div 1$), азот в этом соединении, по-видимому, находится в растворенном состоянии.

Нитрид титана — темно-коричневые кристаллы с кубической решеткой $a = 0,423$ нм. Плотность $d = 5,43$ г/см³, $T_{\text{пл}} = 2950^\circ\text{C}$.

Нитрид циркония



Получают из ZrO_2 по методу, аналогичному методу получения титана. Сажу берут в количестве, необходимом для полного восстановления оксида циркония до металла. Процесс проводят при 1300°C . Смесь помещают в лодочку из вольфрама или в крайнем случае из графита (лодочка из молибдена непригодна).

Нитрид циркония — желто-зеленые кристаллы с кубической решеткой $a = 0,457$ нм. Плотность $d = 7,09$ г/см³, $T_{\text{пл}} = 2990^\circ\text{C}$.

Нитрид ванадия



Нитрид ванадия получают прокаливанием V_2O_3 при 1250°C в токе аммиака. Полученный при этом продукт содержит лишь 70—80% нитрида.

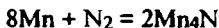
Более чистый нитрид получается при прокаливании смеси порошков V_2O_3 (8 г) и угля (1,8 г) при 1200°C в трубчатой печи в токе азота. Уголь берут в количестве, достаточном для восстановления оксида до металла, считая, что уголь окисляется до CO. При прокаливании все нелетучие примеси, находившиеся в угле, переходят в нитрид и загрязняют его. Поэтому нужно брать наиболее чистый уголь. Нитрид ванадия образуется в виде порошка.

Для получения наиболее чистого продукта используют термическое разложение ванадата аммония в токе аммиака. Ванадат аммония (2—3 г) помещают в фарфоровой или кварцевой лодочке в такую же трубку и, вытеснив воздух сухим аммиаком, постепенно повышают температуру до 1000 — 1200°C , продолжая пропускать аммиак. Продолжительность процесса 3—4 ч.

В большинстве случаев нитрид ванадия имеет дефектную кристаллическую структуру (по-видимому, из-за диссоциации на азот и ванадий при высокой температуре), при этом в решетке нитрида образуются пустоты. Для получения нитрида ванадия в компактном состоянии можно порошкообразный нитрид сплавить в электрической дуге в атмосфере азота.

Нитрид ванадия — черные кристаллы с кубической решеткой $a = 0,413$ нм. Плотность $d = 6,13$ г/см³, $T_{пл} = 2000^\circ$ С.

Нитрид марганца



Металлический марганец (3 г) разбивают в стальной ступке до тонкого порошка и прокаливают в медленном токе чистого азота при 600° С в течение 2—3 ч. Насыщение марганца азотом идет весьма медленно, и за указанное время получается продукт, содержащий азот несколько меньше теоретического значения. Для того чтобы продукт точно соответствовал формуле Mn_4N , азот необходимо пропускать не менее 12 ч или повысить температуру.

Нитрид марганца — серые кристаллы с кубической решеткой $a = 0,3857$ нм. $T_{пл} = 1500^\circ$ С.

Нитриды железа



Известны два нитрида железа: Fe_2N и Fe_4N . Для получения первого гидроксид железа, обезвоженный при температуре не выше $300—350^\circ$ С, помещают в фарфоровой или кварцевой лодочке в трубку и, вытеснив из прибора воздух током сухого водорода, восстанавливают до железа при $400—450^\circ$ С. Затем железо нагревают в токе аммиака в течение 2 ч при той же температуре. Насыщение железа азотом идет сначала довольно быстро, но в дальнейшем сильно замедляется.

Нитрид железа Fe_2N — порошок, нестойкий на воздухе. Хранить его следует в запаянной ампуле.

Нитрид железа Fe_4N готовят из металлического железа, полученного разложением карбонила железа. Этот нитрид можно также получить из Fe_2N нагреванием его в пробирке из тугоплавкового стекла в вакууме при 500° С в течение 1—2 ч.

Нитрид железа Fe_4N — серые кристаллы с кубической решеткой $a = 0,379$ нм.

Нитрид железа Fe_2N — серые кристаллы с ромбической решеткой $a = 0,276$ нм, $b = 0,482$ нм, $c = 0,442$ нм. Плотность $d = 6,35$ г/см³, $T_{пл} = 200^\circ$ С (с разл.).

Нитриды кобальта



Нитриды кобальта лучше всегда получать азотированием пиррофорного кобальта, который отличается большей активностью. В связи с этим удобно проводить реакцию получения металла и реакцию азотирования последовательно, в одном приборе.

Навеску 4 г оксида кобальта помещают в кварцевой или фарфоровой лодочке в трубку для восстановления и пропускают водород в течение 2—3 ч при 350° С. Затем, не вынимая полученного металла из трубки, нагревают его при 380° С в токе аммиака в течение 3—4 ч (2—3 пузырька в секунду). Поглощение азота происходит медленно, для ускорения процесса продукт после охлаждения в токе аммиака вынимают из трубки, растирают в ступке и еще раз обрабатывают аммиаком при 380° С.

Хранить его следует в запаянной ампуле.

При термическом разложении этого нитрида можно получить нитрид Co_3N . По мнению некоторых исследователей, состав продуктов несколько отклоняется от точного теоретического.

Нитрид кобальта Co_2N — серовато-черные кристаллы с кубической решеткой $a = 1,140$ нм.

8.4. ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДОВ И СЕЛЕНИДОВ

Сульфиды получают двумя основными методами: осаждением из растворов и путем высокотемпературных твердофазных реакций.

8.4.1. Выбор условий синтеза сульфидов

Теоретической основой выбора условий осаждения сульфидов является построение диаграмм E — рН. На рис. 8.5 представлена, в частности, диаграмма устойчивости* сульфидных соединений железа в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала E и рН среды. Из этой диаграммы следует, что сульфид FeS_2 будет осаждаться в строго определенных условиях (при $E = -0,25$ В и рН 6—8). При более отрицательных потенциалах возникают сульфиды типа FeS .

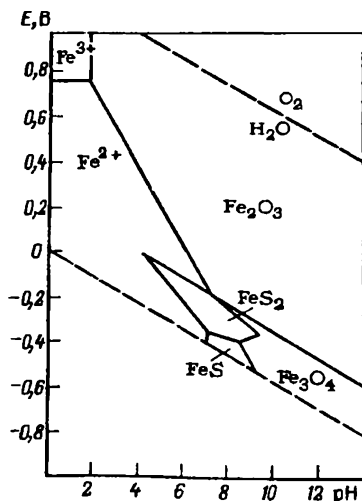


Рис. 8.5. Диаграмма E —рН для системы Fe — S — H_2O (выбор условий синтеза сульфидов железа)

* Методика построения диаграмм E — рН описана в книге Гаррелс Р. М. Растворы, минералы, равновесия./Пер. с англ. М.: Мир, 1968. 364 с.

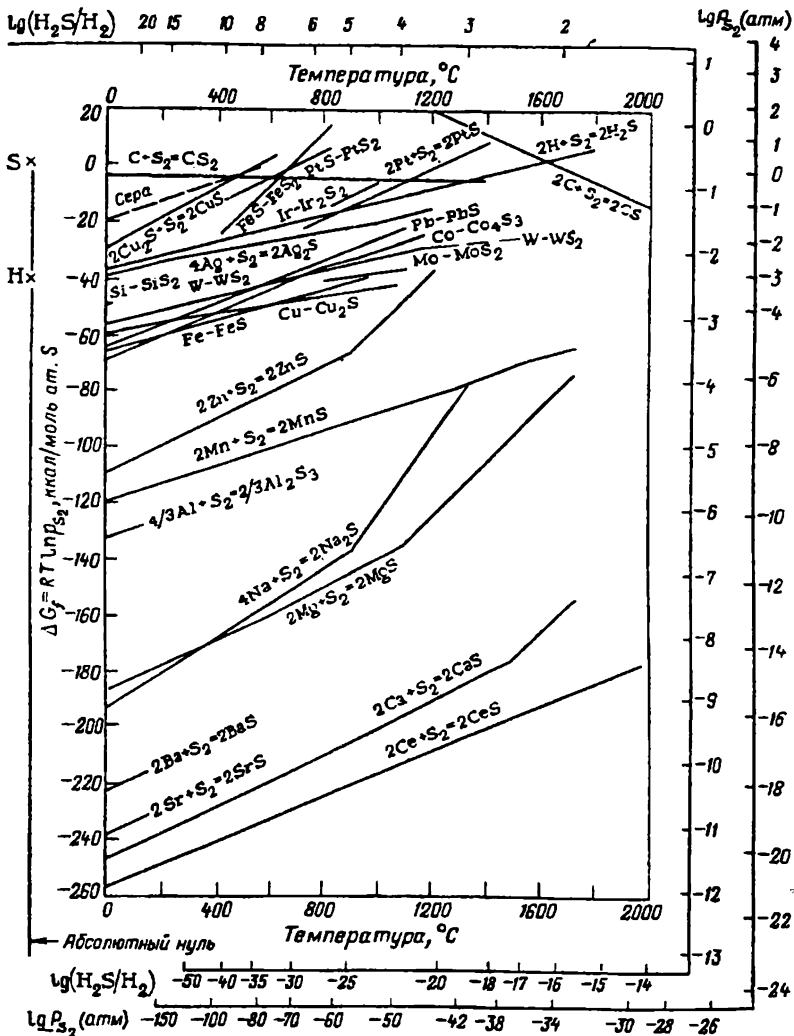
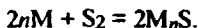


Рис. 8.6. Зависимость энергии Гиббса образования сульфидов от температуры

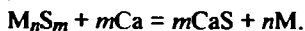
Теоретической основой получения сульфидов с помощью высокотемпературных твердофазных реакций является анализ диаграмм $\Delta G_f - T$.

На рис. 8.6 приведены графики зависимости ΔG_f от T для реакций образования сульфидов

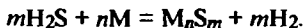


Из рисунка следует:

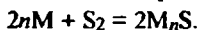
1. Са вытесняет все металлы из приведенных на рисунке соединений (за исключением церия):



2. При взаимодействии с сероводородом металлы, для соединений которых зависимость ΔG_f лежит ниже линии образования сероводорода, будут давать соединения по реакции



3. Для определения равновесного давления паров серы при выбранных температуре и реакции получения сульфида из простых веществ соединяем точку S с точкой температуры на линии $\Delta G_f - T$ и продолжаем линию до пересечения со шкалой $\lg p_{S_2}^*$. Точка пересечения с этой шкалой и дает равновесное давление паров серы в реакции



Чтобы определить соотношение концентраций c_{H_2S} / c_S или давлений p_{H_2S} / p_{H_2} , точку Н соединяют с линией зависимости ΔG_f от T для выбранной реакции при заданной температуре. Ее продолжение до пересечения со шкалой H_2S / H_2 дает искомое соотношение.

8.4.2. Общая методика

Многие сульфиды и селениды получают осаждением из водных растворов, но основным методом получения сульфидов является непосредственное взаимодействие металла с серой. Этот способ получения удобен тем, что им можно синтезировать очень чистые препараты. Анализ условий показал, что при прямом взаимодействии серы с металлом удается получать сульфиды только при сравнительно высокой температуре.

Исходные вещества — металлы и неметаллы (сера, селен, теллур) в мелкодисперсном состоянии отвешивают в стехиометрических количествах, тщательно смешивают, перетирают в ступке, помещают в кварцевую ампулу и запаивают под вакуумом. Затем ампулы нагревают и выдерживают в течение 1—2 ч при температуре 600—1000° С. Реакции сильно замедляются, если используется крупнозернистый порошок.

Следует напомнить, что указанная реакция резко замедляется, как только на поверхности металла появляется тончайший слой сульфидов. Для инициирования реакций, т. е. предотвращения образования ингибирующего слоя сульфидов, вводят обычно компоненты, которые создают условия для частичного растворения возникающей сульфидной пленки. Опыты показали, что синтез идет быстро при добавлении в

* Метод использования диаграмм $\Delta G_f - T$ подробно описан в гл. 1.

Таблица 8.1. Условия получения соединений серы и селена с помощью галогенидного метода

Соединение	$T_{пл}$ (MS), °C	Исходный галогенид	$T_{пл}$ (МГ), °C	$T_{опыта}$, °C	t , ч	Метод удаления галогенида
ZnS	1020	ZnI ₂	446	600	18	Раств. в воде
ZnSe	1100	ZnCl ₂	275	500	18	То же
CdS, CdSe	1350	CdI ₂	387	600	6	»
HgS	584	HgI ₂	259	400	6	Нагрев при 350°C
HgS	—	HgI ₂	258	400	6	То же
SnS	разл.	Sn+I ₂	320	400	8	Нагрев при 400°C
SnSe	861	Sn+I ₂	320	400	8	То же
Cu ₂ S	1100	CuI	605	625	2	Раств. в водном KI
CuSe	1100	CuI	605	800	18	То же
FeSe	разл.	FeI ₂	502	650	12	Раств. в воде
CoSe	разл.	CoI ₂	515	600	18	То же
NiSe	разл.	NiI ₂	797	800	24	»

систему галогенидов металлов (галогенидный метод) (табл. 8.1). Обычно лучше брать галогенид, содержащий тот же металл, что и синтезируемый халькогенид. В частности, ZnS и ZnSe могут быть получены в лаборатории в кварцевой трубке при 600° С с применением ZnI₂.

Как правило, все реакции образования сульфидов и их аналогов протекают с выделением большого количества тепла. Вследствие этого часть серы, селена или теллура возгоняется, и получаемый продукт будет содержать заниженное количество неметалла. Во избежание этого стенки реактора нагревают, чтобы возогнавшийся неметалл расплавился и стек на продукт. После охлаждения ампулу разбивают, отделяют вещество и растирают в ступке. Затем вещество еще раз прокаливают. Если же продукт имеет сравнительно низкую температуру плавления, его можно расплавить в пробирке.

Многие сульфиды и их аналоги при сильном нагревании разлагаются и образуют соединения, в которых металл имеет более низкую степень окисления. Чтобы этого избежать, применяют следующую методику работы. Смесь металла с неметаллом, заведомо взятым в избытке, помещают в лодочку в фарфоровую трубку и прокаливают в атмосфере чистого азота или водорода. При этом избыток неметалла улетучивается. Например, при реакции меди с серой вначале образуется смесь сульфида меди(II) с серой, затем при повышении температуры сульфид теряет часть серы и образуется сульфид меди(I).

Сульфиды можно получать и при взаимодействии сероводорода с солями, оксидами, щелочами или с металлами. Сероводород получают

взаимодействием сульфида алюминия с водой или действием хлороводородной кислоты на сульфид натрия. Реакции можно проводить как в водных растворах, так и в отсутствие воды.

Реакции с сухим сероводородом проводят в фарфоровой трубке, в которую помещают лодочку с порошкообразным металлом или его оксидом. Сначала из реактора сероводородом вытесняют воздух, а затем лодочку нагревают, пропуская ток сероводорода.

Методика получения сульфидов в водных растворах весьма проста. В раствор соответствующей соли, имеющий определенное значение pH, пропускают ток сероводорода или добавляют раствор сульфида натрия. Выпавший осадок сульфида отфильтровывают, промывают и высушивают.

8.4.3. Получение индивидуальных веществ

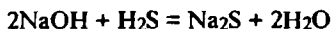
Гидросульфид аммония



В колбу вместимостью 250 мл, закрытую пробкой с двумя стеклянными трубками, наливают 100—150 мл эфира, помещают колбу в снег или в лед и через эфир пропускают попеременно (примерно в равных количествах) тщательно очищенные аммиак и сероводород (под тягой!). Выпавшие из эфира кристаллы гидросульфида быстро отфильтровывают на воронке.

Гидросульфид аммония NH_4HS — белый кристаллический порошок, на воздухе легко разлагается. Хранить его нужно в запаянной ампуле.

Сульфид натрия



Через 5—10 мл насыщенного раствора NaOH длительное время пропускают ток H_2S (под тягой!). Вначале из раствора выпадают игольчатые кристаллы — продукт соединения сульфида с гидроксидом натрия. Сероводород пропускают до полного растворения кристаллов, и раствор оставляют кристаллизоваться. Через несколько дней из него выпадают бесцветные кристаллы $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Их отсасывают, промывают небольшим количеством воды и высушивают на воронке Бюхнера.

Хранят продукт в склянке, хорошо закрытой корковой или резиновой пробкой.

Для получения безводного сульфида натрия кристаллогидрат помещают в вакуум-эксикатор над концентрированной серной кислотой или над фосфорным ангидридом на 10—12 сут при температуре не выше 15°C . Затем частично обезвоженную соль переносят в колбу и нагревают до $30\text{—}35^\circ\text{C}$, повышая температуру постепенно. При этом

в сульфиде натрия остается около 4% влаги. Окончательно влагу удаляют в трубчатой печи. Соль помещают в фарфоровых лодочках в трубку, через которую при 700° С пропускают ток сухого водорода.

Сульфид натрия — белые гигроскопичные кристаллы с кубической решеткой $a = 0,653$ нм. Плотность $d = 1,86$ г/см³, $T_{пл} = 1168^\circ$ С.

Гидросульфид натрия



В колбу вместимостью 150 мл, снабженную обратным холодильником и газоотводной трубкой с краном (или зажимом на каучуковой трубке) наливают 20 мл абсолютного этанола и вносят в него 2 г натрия, очищенного от оксидной пленки. Колбу быстро закрывают. Отверстие газоотводящей трубки также должно быть закрыто. Водород, выделяющийся при образовании алкоголята, выходит через обратный холодильник, на выходное отверстие которого насажена хлоркальциевая трубка. Осаждающийся этилат натрия растворяют, добавляют в колбу абсолютный этанол (около 40 мл). Затем через газоотводную трубку пропускают сероводород, осушенный P₂O₅ или в крайнем случае CaCl₂. После насыщения раствора сероводородом и образования осадка (в небольшом количестве) раствор быстро фильтруют в коническую колбу и к фильтрату добавляют 50 мл абсолютного эфира. Когда образовавшийся осадок (в закрытой колбе!) отстоится, к раствору добавляют еще 50—60 мл эфира. Осадок быстро отфильтровывают, промывают абсолютным эфиром и переносят в вакуум-эксикатор.

Для получения еще более чистого продукта гидросульфид можно растворить в абсолютном спирте и осадить эфиром.

Гидросульфид натрия — бесцветные гигроскопичные кристаллы с гексагональной решеткой; $d = 1,79$ г/см³; $T_{пл} = 350^\circ$ С.

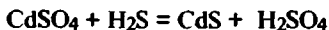
Сульфиды кальция, стронция и бария



В фарфоровую трубку в фарфоровой или кварцевой лодочке помещают 3—4 г соответствующего карбоната. Затем через трубку при 900° С в течение 0,5—1 ч пропускают ток сероводорода (под тягой!), получаемого в колбе Вюрца взаимодействием сульфида натрия с хлороводородной кислотой. После окончания реакции сульфиды насыщаются серой с образованием полисульфидов. Для их разложения при той же температуре пропускают некоторое время сухой водород, и продукты охлаждают в токе водорода.

Сульфиды бария и кальция — бесцветные кристаллы с кубической решеткой $a = 0,637$ нм (BaS) и $a = 0,5684$ нм (CaS). Плотность $d = 2,18$ (CaS) и 4,25 г/см³ (BaS), $T_{пл} = 2450$ (CaS) и 1200° С (BaS).

Сульфид кадмия



Получают при взаимодействии водных растворов солей кадмия с сероводородом или с сульфидами щелочных металлов.

К сильно разбавленному раствору сульфата кадмия добавляют избыток (сверх стехиометрического) раствора сульфида натрия. При этом образуются лимонно-желтый осадок сульфида кадмия. Его применяют как пигмент в производстве художественной краски («кадмий желтый»).

При пропускании сероводорода через горячий раствор сульфата кадмия, подкисленный несколькими каплями серной кислоты, получается сульфид кадмия оранжево-желтого цвета.

Кристаллы сульфида (CdS) размером в несколько миллиметров можно получить взаимодействием паров кадмия с сероводородом или серой либо путем возгонки CdS в слабом токе сероводорода. Для этого высушенный сульфид, выделенный из водных растворов солей кадмия, помещают в лодочке в фарфоровую или кварцевую трубку и возгоняют при 950—1000° С в очень слабом токе сероводорода, предварительно высушенного пропусканием через колонку с хлоридом кальция. На холодных стенках трубки оседают крупные кристаллы.

Сульфид кадмия — светло-желтые кристаллы с кубической решеткой $a = 0,5835$ нм. Плотность $d = 4,82$ г/см³, $T_{\text{пл}} = 1475^\circ$ С.

Сульфид алюминия

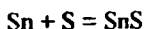


Стехиометрические количества порошкообразных серы и алюминия (5,4 и 9,6 г) тщательно перемешивают, смесь помещают в шамотный тигель, засыпают сверху зажигательной смесью и поджигают при помощи ленты магния. Как только начинается разогревание реагирующей смеси, тигель закрывают крышкой. (Иногда реакционная смесь не загорается. Это объясняется тем, что алюминий покрыт оксидной пленкой или дисперсность его недостаточно велика.) Масса обычно приплавляется к стенкам тигля, и для отделения ее тигель разбивают. Продукт может содержать некоторое количество непрореагировавшего алюминия.

Спекшиеся кусочки серо-желтого продукта нужно хранить в банке с пришлифованной пробкой. Во влажном воздухе сульфид алюминия легко разлагается с выделением сероводорода.

Сульфид алюминия — желтые гексагональные кристаллы: $a = 0,642$ нм, $c = 1,783$ нм. Плотность $d = 2,02$ г/см³, $T_{\text{пл}} = 1100^\circ$ С, $T_{\text{возг}} = 1500^\circ$ С.

Сульфид олова(II)



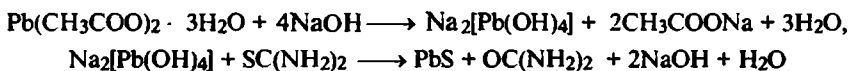
В пробирку из тугоплавкого стекла вносят 10 масс. ч. олова в виде

мелкой стружки или опилок и 4 масс. ч. серы и смесь нагревают до 300—400° С. Часть серы при этом возгоняется. Длительность нагревания определяется степенью измельчения олова; при средней степени она составляет 5—10 мин.

Полученный сырой сульфид отделяют от пробирки (она часто лопается при охлаждении в результате расширения сульфида), измельчают до мелкого порошка и отделяют кусочки непрореагировавшего олова. Сырой сульфид помещают в фарфоровой лодочке в кварцевую или фарфоровую трубку и возгоняют, нагревая около 1 ч в токе сухого водорода при 850—900° С. После охлаждения трубки в токе водорода возгон осторожно снимают со стенок трубки оплавленной стеклянной палочкой.

Сульфид олова — бурые кристаллы с ромбической решеткой $a = 0,433$ нм, $b = 1,118$ нм, $c = 0,398$ нм. Плотность $d = 5,08$ г/см³; $T_{\text{пл}} = 881^\circ \text{С}$, $T_{\text{кип}} = 1276^\circ \text{С}$.

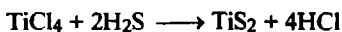
Сульфид свинца (II)



В стакане в 100 мл воды растворяют 1,5 г ацетата свинца и к раствору добавляют небольшими порциями концентрированный раствор NaOH до растворения осадка гидроксида свинца. К полученному раствору плюмбита натрия приливают 100 мл раствора, содержащего 1,7 г тиомочевины, смесь нагревают и кипятят 10 мин. Выпавший кристаллический осадок отфильтровывают, промывают водой до исчезновения щелочной реакции в промывных водах и высушивают при 60—80° С. В отличие от сульфида свинца, выделяемого осаждением из водных растворов сероводородом, полученный продукт имеет кристаллическую структуру.

Сульфид свинца — кристаллы серо-черного цвета с кубической решеткой $a = 0,590$ нм. Плотность $d = 7,59$ г/см³, $T_{\text{пл}} = 1077^\circ \text{С}$, $T_{\text{кип}} = 1281^\circ \text{С}$.

Сульфиды титана



Смесь сероводорода с тетрахлоридом титана пропускают через раскаленную фарфоровую или кварцевую трубку (под тягой!). Для этой операции можно воспользоваться прибором, изображенным на рис. 7.12. В колбу наливают тетрахлорид титана, вытесняют воздух из прибора током сероводорода и, продолжая пропускать сероводород, трубку нагревают до 480—540° С. Сероводород вместе с парами тетрахлорида титана поступает в трубку, где и происходит реакция.

Дисульфид титана — желтые гексагональные кристаллы: $a = 0,340$ нм, $c = 0,570$ нм, $c/a = 1,06$. Плотность $d = 3,22$ г/см³.

Для превращения дисульфида в трисульфид TiS_3 (или $TiS_2 \cdot S$) 4 масс. ч. сырого продукта смешивают с 3 масс. ч. серы, смесь помещают в толстостенную пробирку из тугоплавкого стекла, запаивают и нагревают 3—4 ч при 600° С. Затем продукт нагревают в вакууме при 100—110° С для удаления избытка серы и других летучих продуктов. Для полной очистки эту операцию повторяют 2 раза. Трисульфид титана может содержать следы серы; получается он в виде темной, похожей на графит массы.

На воздухе сульфиды титана относительно устойчивы.

Сульфиды вольфрама



Растворяют при нагревании 10 г вольфрамовой кислоты в 120 мл 13%-ного водного аммиака. Раствор фильтруют и в фильтрат пропускают сероводород в течение 4 ч. Через некоторое время начинают выпадать кристаллы тиовольфрамата аммония; их отфильтровывают только через несколько суток, так как выделение осадка происходит очень медленно. Тиовольфрамат переносят в колбу и растворяют в возможно малом количестве воды.

Если раствор окажется мутным, его фильтруют, и к фильтрату прибавляют разбавленную HCl (1:4 — 1:5) до тех пор, пока не прекратится выпадение осадка трисульфида вольфрама шоколадного цвета.

Осадок отфильтровывают и подсушивают сначала на фильтре, а затем в сушильном шкафу при 90—100° С.

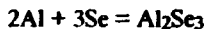
Трисульфид вольфрама можно получить и минуя стадию выделения тиовольфрамата аммония. Для этого через раствор вольфрамата аммония пропускают в течение 2—3 ч сильный ток сероводорода; затем добавляют хлороводородную кислоту (1:2) до прекращения выпадения осадка трисульфида вольфрама. Осадок отфильтровывают и сушат. Продукт часто бывает загрязнен вольфрамовой кислотой.

Для получения дисульфида вольфрама высушенный осадок трисульфида смешивают с таким же количеством серы и в фарфоровой лодочке помещают в фарфоровую трубку. Смесь нагревают до 900° С в токе сухого чистого азота, предварительно вытеснив им из трубки воздух. При этом избыток серы и часть серы из сульфида вольфрама отгоняется, а в лодочке остается темно-коричневый дисульфид вольфрама. Разложение трисульфида вольфрама начинается уже при 170° С.

При непосредственном взаимодействии простых веществ обычно получают продукты, не имеющие постоянного состава.

Сульфид вольфрама — темно-серые кристаллы с гексагональной решеткой $a = 0,318$ нм, $c = 1,25$ нм, $c/a = 3,9308$. Плотность $d = 7,5$ г/см³, $T_{\text{разл}} = 1250^\circ \text{С}$.

Селенид алюминия*



Получают путем непосредственного соединения простых веществ. **Внимание!** Пары селена ядовиты, поэтому получение селенида нужно проводить под тягой.

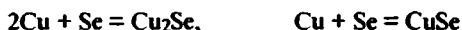
Смешивают 6 г порошкообразного алюминия с 26,4 г мелкодисперсного селена. Можно также брать и плавленный селен, но в таком случае его нужно предварительно растереть в фарфоровой ступке. Затем эту смесь помещают в шамотный тигель и поджигают при помощи ленты магния. Зажигательная смесь не требуется. Для предупреждения окисления селена кислородом воздуха в поверхностном слое полученной расплавленной массы тигель после поджигания тут же закрывают крышкой.

После охлаждения реакционной массы тигель разбивают (под тягой!) и селенид переносят в склянку с пришлифованной пробкой. Продукт бывает несколько загрязнен оксидом алюминия, однако это не мешает применять его для получения селеноводорода.

Селенид алюминия получается в виде сплавленной, но несколько пористой массы. От действия влаги воздуха он быстро гидролизуется с образованием ядовитого и сильнопахнущего селеноводорода.

Селенид алюминия — гексагональные кристаллы с $a = 0,389$ нм, $c = 0,630$ нм, $c/a = 1,685$. $T_{\text{пл}} = 1700 \div 1800^\circ \text{C}$.

Селениды меди



Получают при непосредственном соединении простых веществ при $450\text{—}500^\circ \text{C}$ меди и порошкообразного селена.

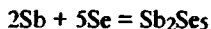
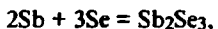
Стехиометрическую смесь растирают (под тягой!) в фарфоровой ступке и помещают в пробирку из тугоплавкого стекла, последнюю закрывают пробкой с двумя газоотводными трубками и вытесняют из нее водородом воздух. Затем, продолжая пропускать слабый ток водорода, пробирку нагревают пламенем газовой горелки. Реакция протекает с выделением значительного количества тепла.

В зависимости от взятых количеств меди и селена получается Cu_2Se или CuSe . Селенид меди(I) Cu_2Se получается в виде порошкообразной массы темно-серого цвета. Селенид меди(II) CuSe получается в частично сплавленном состоянии, а при прогреве дна пробирки до темно-красного каления он сплавляется полностью и приобретает черный цвет.

Селенид меди — черно-зеленые кристаллы с кубической решеткой $a = 0,576$ нм. Плотность $d = 5,99$ г/см³, $T_{\text{пл}} = 1113^\circ \text{C}$.

* Селен и многие его соединения сильноядовиты и плохо пахнут, особенно селеноводород. Работать надо под тягой и очень осторожно. ПДК_{Se} = 0,1 мг/м³.

Селениды сурьмы



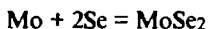
Получают сплавлением селена с металлической сурьмой, взятых в стехиометрических количествах, по тому же способу, что и селениды меди. Растирать исходные вещества перед реакцией необязательно. Селениды после сильного нагревания в пробирке получаются в сплавленном виде. Пробирку разбивают и продукт отделяют от стекла (работать под тягой!).

При получении пентаселенида описанным способом небольшое количество селена возгоняется, поэтому препарат содержит селена несколько меньше теоретического количества.

Триселенид сурьмы обладает металлическим блеском, пентаселенид — серого цвета и напоминает графит. Селениды сурьмы на воздухе устойчивы.

Селенид сурьмы Sb_2Se_3 — серые кристаллы с ромбической решеткой $a = 1,168$ нм, $b = 0,398$ нм, $c = 1,158$ нм. $T_{\text{пл}} = 617^\circ \text{C}$.

Селенид молибдена



Соединение MoSe_2 может быть получено по оптимальной методике, если смесь из 1,44 г Mo, 1,58 г Se и 3,04 г иода помещают в ампулу, которую перед нагреванием запаивают. Подготовленную таким образом ампулу нагревают в печи до 300°C в течение 1 ч. Затем температуру повышают до 600°C и при таких условиях ампулу выдерживают 6—8 ч. После охлаждения печи продукты реакции дополнительно нагревают при 300°C в токе азота. Остаток представляет собой 2,56 г MoSe_2 .

Селенид молибдена — темно-серое аморфное вещество, $T_{\text{разл}} = 900^\circ \text{C}$.

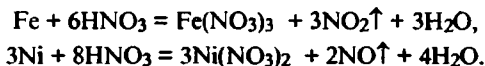
СОЛИ ОКСОКИСЛОТ

9.1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛЕЙ

Существует около десяти различных способов получения солей оксокислот.

В водных растворах их можно получить следующими способами: 1) действием оксокислот на металлы; 2) действием оксокислот на оксиды или гидроксиды металлов; 3) действием оксокислот на соли; 4) взаимодействием солей оксокислот в растворах (обменная реакция) и др. Рассмотрим методы, широко применяемые в практике при синтезе.

Действие оксокислот на металлы. При воздействии таких кислот на металлы получают обычно разнообразные нитраты и сульфаты (Fe, Co, Ni, Mn, Al, Mg, Zn, Cd, Hg, Cu, Ag и др.), например

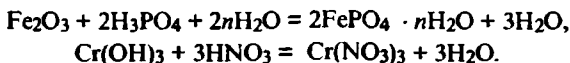


В азотной кислоте на холоду некоторые металлы не растворяются вследствие их пассивирования. Растворять их нужно в концентрированной азотной кислоте при кипячении. Кроме того, для получения нитратов можно металл предварительно растворить в хлороводородной кислоте или в «царской водке», а затем удалить хлороводород многократным выпариванием с азотной кислотой.

Взаимодействие серной кислоты с некоторыми металлами, например с алюминием, протекает очень медленно. В таких случаях металл растворяют сначала в хлороводородной кислоте или в смеси ее с азотной, а затем такой раствор выпаривают с серной кислотой и таким образом соли переводят в сульфаты.

Другие кислоты для получения солей по этому методу обычно не используют по разным причинам. Так, кремниевая, молибденовая и вольфрамовая кислоты плохо растворимы и имеют очень слабые кислотные свойства. Селеновая и теллуровая в присутствии металлов восстанавливаются; фосфорная кислота, особенно в небольших концентрациях, на поверхности большинства металлов образует плохо растворимые пленки солей: например, на цинке образуется $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Действие оксокислот на оксиды или гидроксиды металлов. Так получают, например, фосфаты железа(III) и нитраты хрома(III) при действии соответствующей кислоты на оксиды и гидроксиды:



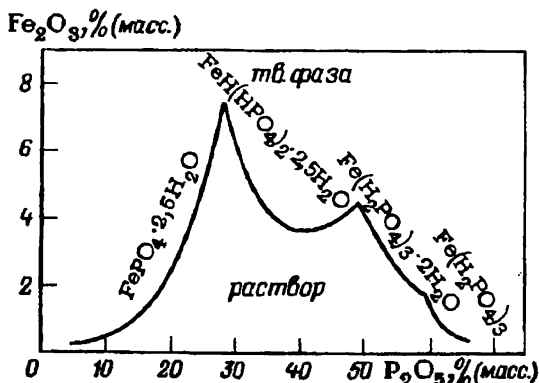
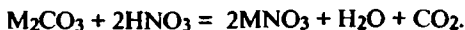


Рис. 9.1. Диаграмма растворимости Fe_2O_3 в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$

От концентрации добавляемой кислоты зависят природа полученных солей, а также степень их осаждения. За этим легко проследить, имея диаграммы растворимости оксид — вода — кислота, например, системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—P}_2\text{O}_5\text{—H}_2\text{O}$ (рис. 9.1). По этой диаграмме можно определить оптимальные количества исходных веществ для получения конкретной соли, так как в зависимости от соотношений могут образоваться $\text{FePO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ — темно-сиреневые; $\text{FeH}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ — светло-розовые; $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ — ярко-розовые или $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ — светло-розовые кристаллы.

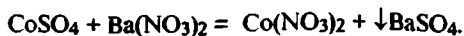
Действие оксокислот на соли. В этом методе в качестве исходных веществ чаще всего применяют карбонаты, которые легко получить в довольно чистом виде. Соли других кислот для этой цели используют редко из-за того, что получаемая соль может быть загрязнена остатками исходной.

Реакция карбонатов с оксокислотами широко используется для синтеза нитратов в лаборатории и промышленности. Так, нитраты калия и натрия в промышленности получают из карбонатов при их взаимодействии с азотной кислотой:



Взаимодействие солей оксокислот в растворе. Этот метод получения препаратов очень прост по выполнению, дает в большинстве случаев хорошие результаты и применяется для получения солей самых разнообразных оксокислот.

При взаимодействии сульфатов и нитратов за счет обменных реакций получают, в частности, нитрат кобальта(II):

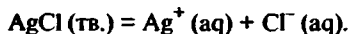


9.2. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОСАЖДЕНИЯ СОЛЕЙ ИЗ РАСТВОРОВ

9.2.1. Расчет растворимости солей

Выбор условий синтеза соли начинается с определения растворимости таковой в водном растворе и оценки путей понижения ее растворимости (способов ее выделения). Если в справочниках отсутствует величина растворимости S (моль 1000 г H_2O), то ее рассчитывают из термодинамических данных.

Пример. Рассчитать растворимость хлорида серебра по энергиям Гиббса образования веществ в реакции



Из справочных термодинамических данных имеем

$$\Delta G^\circ (AgCl) = -109,70 \text{ кДж/моль}, \Delta G^\circ (Cl^-) = -131,13 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G^\circ (Ag^+) = +77,03 \text{ кДж/моль}.$$

Тогда растворимость S рассчитывают из зависимости

$$2,3RT \lg PR_{AgCl} = 2,3 \cdot 2 \cdot RT \lg S = -\Delta G_{раств}.$$

Сначала находят

$$\Delta G_{раств} = \Delta G^\circ (Cl^-) + \Delta G^\circ (Ag^+) - \Delta G^\circ (AgCl) = (+77,030 - 131,130) -$$

$$-(-109,700) = 55,60 \text{ кДж/моль}.$$

Учитывая, что

$$2,3RT = (2,3 \cdot 8,314 \cdot 298) = 5,71 \text{ кДж/моль},$$

имеем

$$\lg PR = -\Delta G_{раств}/2,3RT = -55,60/5,71 = -9,73,$$

$$\lg S = -4,86, \quad S = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ моль/1000 г } H_2O.$$

Аналогично рассчитывается растворимость любых солей (таких как KCl , $NaNO_3$ и др.), являющихся сильными I—I-валентными электролитами. Ниже приведены соотношения $S/\Delta G_{раств}$ для солей щелочных металлов:

	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
F^-	0,1/+14	1,1/3	15,9/-26	18,5/-38	24,2/-59
OH^-	5,2/-8	15,8/-42	19,2/-65	20/-75	25,8/-84
Cl^-	18,6/-41	5,8/-9	4,5/-5	7,2/-8	10,9/-9
Br^-	20,3/-57	8,6/-17	5,4/-6	6,5/-7	5,6/-2
I^-	22,2/-78	11,8/-31	8,6/-12	7,2/-8	2,8/0

Отсюда следует, что чем больше отрицательное значение энергии

Гиббса, тем выше растворимость соли. Имеет смысл объяснить, почему растворимость среди фторидов минимальна у LiF, а среди иодидов; наоборот, у CsI. Растворимость S определяется разностью энергии образования решетки соли $\Delta G_{\text{реш}}$ и энергии гидратации $\Delta G_{\text{гидр}}$:

$$-2,3 mRT \lg S = \Delta G_{\text{раств}} = \Delta G_{\text{гидр}} - \Delta G_{\text{реш}}, \quad (9.1)$$

где m — число ионов в «молекуле» соли.

Из уравнения (9.1) следует, что чем больше энергия гидратации и чем меньше энергия образования решетки, тем лучше растворяется соль. Найдем, как изменяется растворимость солей в зависимости от зарядов и радиусов ионов, образующих соль.

Энергия Гиббса образования решетки для соли вида M_cX_a может быть рассчитана с использованием уравнения Капустинского (см. разд. 7.2.1, n и r — соответственно заряд и радиус иона):

$$\Delta G_{\text{реш}} = \frac{W(a+c)n_+n_-}{r_+ + r_-} - 31,1(a+c), \text{ кДж/моль}, \quad (9.2)$$

где константа $W = 1,01 \cdot 10^5$ кДж · пм/моль.

Энергия гидратации ионов при их растворении определяется уравнением Борна

$$\Delta G_{\text{гидр}} = -Bn_+^2/(r_+ + 80) + 7,9, \quad (9.3)$$

где константа $B = 6,8 \cdot 10^4$ кДж/(моль · пм).

Подставив (9.3) и (9.2) в (9.1), найдем, что энергия растворения определяется уравнением вида (кДж/моль):

$$\Delta G_{\text{раств}} = \frac{W(a+c)n_+n_-}{r_+ + r_-} - \frac{Bn_+^2}{r_+ + 80} c + a [\Delta G_{\text{гидр}}^{\circ}(X^{n-})] - (31,1a + 23,2c). \quad (9.4)$$

Уравнение (9.4) позволяет рассчитывать изменение $\Delta G_{\text{раств}}$ от различных факторов. Как видно, если катионы и анионы имеют одинаковые радиусы, то наблюдается минимальная растворимость солей. В этом случае всегда энергия Гиббса образования решетки больше, чем энергия гидратации.

Эти обобщения можно проверить с помощью представленных выше данных о $S/\Delta G_{\text{раств}}$. Соли LiF и CsI обладают минимальной растворимостью, так как катионы и анионы имеют близкие радиусы. Чем больше различаются радиусы ионов, слагающих соль, тем выше растворимость последних. Растворимость фторидов увеличивается в группе, так как растет радиус катиона. В этом случае энергия гидратации $\Delta G_{\text{гидр}}$ становится больше энергии кристаллической решетки.

Эти закономерности широко используются на практике при выделении солей из растворов.

9.2.2. Основные методы осаждения солей

Выбрав методы получения солей, далее следует определить оптимальные условия их осаждения.

Существуют различные методы осаждения солей: 1) охлаждение и выпаривание растворов; 2) добавление соответствующих анионов и катионов, способствующих осаждению солей; 3) добавление неводных растворителей.

Выделение солей при охлаждении системы или испарении воды. Рассмотрим расчет и выбор условий выделения соли этим методом на примере системы $\text{FeCl}_3 - \text{H}_2\text{O}$. На рис. 9.2 представлена диаграмма растворимости « $T - \text{содержание FeCl}_3$ ». С ее помощью можно определить, какие соли получаются при охлаждении раствора указанного хлорида. Предположим, имеется раствор (точка a), содержащий 46% FeCl_3 и 54% H_2O . При охлаждении раствора до $12,5^\circ\text{C}$ из него будут выпадать кристаллы $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. При $T = 0$ система будет состоять из твердых кристаллов гидрата $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и раствора, содержащего соль состава g (42% FeCl_3 и 58% H_2O). Расчет показывает, что за счет охлаждения можно резко понизить растворимость соли. Если взять более концентрированный раствор хлорида, то можно получить кристаллогидраты с меньшим содержанием кристаллизационной воды.

Другим способом выделения соли является **изотермическое выпаривание**. Например, если при 35°C происходит испарение воды из раствора, содержащего 46% FeCl_3 , то при достижении точки b раствор будет содержать уже 55% FeCl_3 и будут выпадать кристаллы $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

При дальнейшем испарении воды твердая фаза исчезает в точке d с образованием раствора, насыщенного по $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (64%).

Последующее испарение приводит к выпадению кристаллов $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в точке e) при составе раствора 73,3% FeCl_3 . В точке f имеет место только твердая фаза, которая состоит из $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Другим способом выделения солей является метод, основанный на добавлении одноименных ионов.

Теоретической основой выбора условий осаждения, например, нитрата свинца является концентрационная диаграмма Гиббса, представлен-

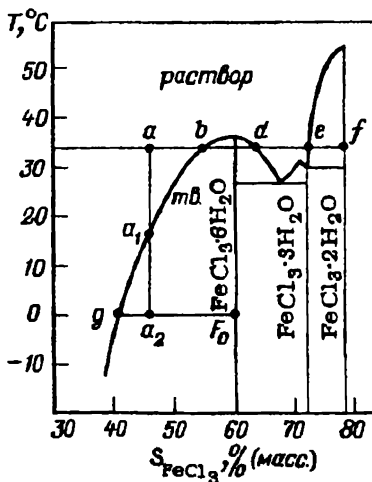
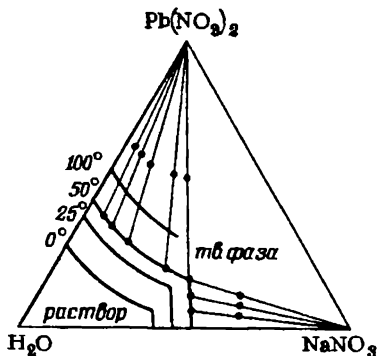


Рис. 9.2. Диаграмма растворимости гидратов хлоридов железа(III). Пояснения в тексте

Рис. 9.3. Тройная диаграмма растворимости Гиббса $Pb(NO_3)_2$ в системе $Pb(NO_3)_2-NaNO_3-H_2O$



ная на рис. 9.3. Как видно, добавляя нитрат натрия, можно выделять нитрат свинца, понижая его растворимость. Так, при $50^\circ C$ растворимость $Pb(NO_3)_2$ в H_2O составляет 44,8%. Создав концентрацию $NaNO_3 \approx 55\%$, можно уменьшить растворимость нитрата свинца до 37%.

Метод осаждения солей с помощью неводных растворителей часто применяют для увеличения степени осаждения хорошо растворимых солей. Обычно это ацетон и спирты (этиловый, бутиловый, изоамиловый и др.). Широко используется в методиках получения комплексных соединений (см. гл. 10).

9.3. ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ГАЛОГЕНКИСЛОРОДНЫХ КИСЛОТ

Гипохлорит натрия



Растворяют 1 масс. ч. $NaOH$ в 3 масс. ч. воды. Воду лучше заменить льдом. Через раствор, взвешенный вместе с колбой (предварительно тоже взвешенной), при охлаждении до $-10^\circ C$ пропускают ток хлора, пока масса раствора не увеличится на 1/5. Полученный раствор гипохлорита натрия $NaClO$ в случае надобности фильтруют через стеклянную вату и хранят в темноте в прохладном месте.

Для получения кристаллического гипохлорита натрия $NaClO \cdot 5H_2O$ в раствор, приготовленный из 10 г $NaOH$ и 10 г воды, охлаждаемый льдом, пропускают хлор до образования кашицеобразной массы. За ходом реакции следят по привесу реакционной смеси. После того как привес составит 7 г, прекращают пропускать хлор, а выпавшую поваренную соль быстро отфильтровывают через воронку с пористой стеклянной пластинкой, охлаждаемую льдом с поваренной солью. Это необходимо, чтобы отделить хлорид натрия от гипохлорита.

Для кристаллизации гипохлорита фильтрат охлаждают до $-30 \div -40^\circ C$ смесью сухого льда с эфиром. Полностью затвердевшую массу отсасывают на стеклянном фильтре, охлаждаемом льдом с поваренной солью, и запаивают.

При $18^\circ C$ соль плавится в своей кристаллизационной воде.

Гипохлорит натрия кристаллизуется в виде пентагидрата $NaOCl \cdot$

$5\text{H}_2\text{O}$, легко переходит в $\text{NaOCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. При 70°C разлагается со взрывом. Сушить его следует под вакуумом.

*Хлорат калия**

(бертолетова соль)



Для получения хлората калия KClO_3 растворяют 100 г K_2CO_3 в 65—70 мл кипящей воды и через раствор (при слабом кипении) пропускают хлор.

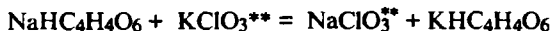
Реакцию считают законченной, когда в растворе не будет больше обнаруживаться карбонат-ион; раствор при этом делается нейтральным (или слабокислотным).

Прежде чем проверить среду на кислотность, нужно прекратить ток хлора, а затем испытать лакмусовой бумажкой отдельную предварительно охлажденную пробу. Если вместо того чтобы показать нейтральную реакцию или порозоветь, лакмусовая бумажка обесцветится, это значит, что в растворе имеется гипохлорит (образуется при недостаточной высокой температуре проведения реакции).

Затем прибавлением горячей воды объем жидкости доводят до 200 мл, раствор отфильтровывают (горячим) от возможных примесей и оставляют для кристаллизации. Выпавшие кристаллы хлората отсасывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат в термостате при $60\text{—}70^\circ\text{C}$.

Хлорат калия — мелкокристаллическое вещество, имеющее моноклинную решетку $a = 0,7047$ нм, $b = 0,5585$ нм, $c = 0,4647$ нм, $\alpha = 108'46'$. Плотность $d = 2,32$ г/см³, $T_{\text{пл}} = 356^\circ\text{C}$. В ИК-области наблюдаются 4 частоты поглощения иона ClO_3^- : 960, 910, 617 и 493 см⁻¹.

Хлорат натрия



Хлорат натрия NaClO_3 можно приготовить по обменной реакции между хлоратом калия KClO_3 и гидротартратом натрия $\text{NaHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Гидротартрат натрия готовят путем постепенного добавления концентрированного раствора винной кислоты (по частям) в горячий концентрированный раствор карбоната натрия. На 19,5 масс. ч. сухой винной кислоты берут 18,33 масс. ч. перекристаллизованного 10-водного карбоната натрия. Полученный раствор кислого тартрата натрия смешивают с горячим концентрированным раствором хлората калия, содер-

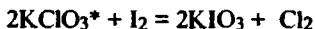
* Препарат взрывоопасен при нагревании в больших количествах.

** Исходный компонент и продукт реакции взрывоопасны. Избегайте нагревания больших количеств сухого вещества!

жащим 16 масс. ч. хлората. Через сутки раствор отфильтровывают от осадка и фильтрат выпаривают досуха. Остаток растворяют в горячей воде и оставляют для кристаллизации или осаждают хлорат из раствора спиртом, в котором он плохо растворим.

Хлорат натрия — белое кристаллическое вещество с кубической решеткой $a = 6,705$ нм. В ИК- и КР-спектрах наблюдаются по 4 полосы поглощения: 960, 910, 617, 493 см^{-1} и 975, 930, 620, 486 см^{-1} соответственно.

Иодат калия



В колбе емкостью 200 мл растворяют 30 г хлората калия в 60 мл теплой воды, вносят в раствор 35 г иода, нагревают до слабого кипения и к смеси прибавляют отдельными порциями 1—2 мл концентрированной азотной кислоты. После того как иод растворится, реакционную смесь нагревают до полного удаления хлора, добавляют около 1 г иода и опять нагревают в течение нескольких минут. Раствор, если необходимо, фильтруют через воронку для горячего фильтрования.

Выпавшие после охлаждения раствора кристаллы иодата калия KIO_3 отсасывают на стеклянном фильтре, растворяют в горячей воде до насыщения и осторожно нейтрализуют образующуюся (частично) в качестве примеси кислую соль разбавленным раствором КОН.

После охлаждения выпадают бесцветные кристаллы чистого иодата калия. Для большей уверенности в чистоте продукта его можно повторно перекристаллизовать из горячей воды. Соль высушивают при 110°C .

На воздухе иодат калия устойчив.

Иодат калия — бесцветные кристаллы с триклинной (α -), моноклинной (β -) и гексагональной решеткой (γ -форма). Плотность $d = 3,89$ г/ см^3 , $T_{\text{пл}} = 560^\circ \text{C}$ ($\alpha \rightarrow \beta$). В ИК-спектре наблюдаются 4 полосы поглощения: 826, 779, 390 и 330 см^{-1} .

Перхлорат калия



Навеску 5 г хлората калия помещают в фарфоровом тигле в муфельную печь, постепенно нагревают до 370°C , т. е. до расплавления соли, и выдерживают при указанной температуре около получаса. При этом расплав постепенно затвердевает, так как продукты разложения — хлорид и перхлорат — имеют более высокие температуры плавления, чем хлорат.

* Хлорат калия взрывоопасен. Избегайте нагревания больших количеств сухого вещества!

** Исходный хлорат калия и образующийся перхлорат калия взрывоопасны при нагревании больших количеств сухого вещества!

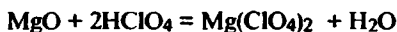
При нагревании расплава иногда наблюдается вспучивание массы от выделяющегося кислорода (что нежелательно), особенно при быстром нагревании и при пользовании загрязненными исходными веществами. Сильное каталитическое действие на разложение хлората калия оказывают следы оксидов тяжелых металлов, которые попадают в хлорат с исходными веществами, из материала тиглей (особенно шамотных) и из других источников. Разложение хлората с выделением кислорода уменьшает выход продукта.

После того как реакция закончится и расплав остынет, его кипятят в 20 мл (с трюйном по массе количеством) воды. Полученный раствор фильтруют горячим. Выпавший при остывании бесцветный кристаллический осадок перхлората калия отфильтровывают, промывают на фильтре 2—3 раза малыми количествами холодной воды и сушат при 80° С. На воздухе устойчив.

Перхлорат калия — бесцветные кристаллы с ромбической решеткой $a = 0,724$ нм, $b = 0,885$ нм, $c = 0,566$ нм. Плотность $d = 2,524$ г/см³, $T_{пл} = 610^\circ$ С. В ИК-спектре наблюдаются 4 частоты поглощения: 1050 ± 50 , 935, 630 и 460 см⁻¹.

Перхлорат магния

(ангидрон)



Наиболее распространенным методом получения перхлората магния $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ является нейтрализация разбавленной (30—40%-й) хлорной кислоты HClO_4 оксидом магния, взятым в небольшом избытке. Избыток MgO нужен для осаждения возможных примесей. Полученный раствор отфильтровывают через стеклянный фильтр от избытка оксида магния, слегка подкисляют хлорной кислотой, выпаривают до начала кристаллизации и охлаждают. Выпавшие кристаллы гексагидрата отсасывают на стеклянном фильтре.

Обезвоживают гексагидрат перхлората $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ различными путями. Кристаллы гексагидрата можно нагревать в фарфоровой чашке до расплавления и постепенно повышать температуру; при этом гексагидрат превращается в тригидрат (затвердевает). Затем температуру повышают до 170—200° С, при которой тригидрат расплавляется. Расплав выдерживают при этой температуре около 2 ч. После охлаждения полученный твердый продукт измельчают, помещают в круглодонную колбу, подключают ее к вакуум-насосу и обезвоживают продукт при остаточном давлении от 1—10 мм рт. ст. сначала при 200, а затем при 250° С в течение 2—3 ч. Если создать более глубокий вакуум (около 0,1 мм рт. ст.), то температуру предварительного обезвоживания перхлората можно несколько снизить: сначала его следует нагревать до 170, а окончательно — до 240° С.

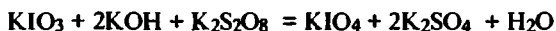
Если в лаборатории нет вакуум-насоса, обезвоживание перхлората можно проводить при 170° С, а затем при 250° С в струе воздуха, предварительно высушенного серной кислотой и фосфорным ангидридом. Ток воздуха можно создать водоструйным насосом, присоединив его через хлоркальциевую трубку к колбе, в которой обезвоживается перхлорат.

Безводный перхлорат магния относится к числу хороших осушителей; в литре газа, осушенного им, содержится всего $5 \cdot 10^{-4}$ мг влаги. При этом безводная соль постепенно переходит в тригидрат, который дает остаточную влажность, равную 0,002 мл/л.

Перхлорат магния нужно хранить в склянке с пришлифованной пробкой, залитой парафином.

Перхлорат магния — бесцветные игольчатые кристаллы; $T_{пл} = 146^\circ \text{С}$, $T_{обезвож} = 240^\circ \text{С}$, $T_{разл} = 250^\circ \text{С}$.

Метапериодат калия



Растворяют 100 г иодата калия KIO_3 в 250 мл 20%-го раствора KOH в фарфоровой чашке. Раствор нагревают до 70—80° С и при непрерывном перемешивании вносят в него 100 г истертого в порошок персульфата калия $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. После окончания реакции смесь для полноты окисления кипятят 5—10 мин, а затем охлаждают и отфильтровывают от образовавшегося при реакции сульфата калия.

Фильтрат нейтрализуют разбавленной серной кислотой, пользуясь в качестве индикатора метиловым оранжевым или *n*-нитрофенолом (т. е. до $\text{pH} = 5\text{—}6$). Серную кислоту следует приливать небольшими порциями, охлаждая раствор. Выпавший после охлаждения раствора плохорастворимый осадок несколько раз промывают декантацией до удаления сульфат-, хлорид- и иодат-ионов (проба с растворами растворимых солей серебра и бария). Затем кристаллический осадок отсасывают и высушивают в фарфоровой чашке при 105—110° С.

Метапериодат калия — белое кристаллическое вещество с тетрагональной решеткой $a = 0,574$ нм, $c = 1,263$ нм, $c/a = 2,20$. Плотность $d = 3,618$ г/см³, $T_{разл} = 290^\circ \text{С}$. В ИК-спектрах наблюдаются 4 частоты поглощения: 853, 791, 325 и 256 см⁻¹.

Метапериодат натрия



Обрабатывают 12,7 г иода в фарфоровой чашке 60 г 10%-го раствора NaOH . Полученный раствор переносят в колбу, нагревают до кипения и пропускают в него сильный ток хлора. Хлор подводится по широкой стеклянной трубке, которая оканчивается под слоем жидкости.

После того как прекратится выпадение осадка, что служит признаком окончания реакции, ток хлора приостанавливают и мелкокристаллический осадок отфильтровывают, промывают на фильтре холодной водой и сушат в термостате при слабом нагревании.

Метапериодат натрия — белые кристаллы с тетрагональной решеткой $a = 0,532$ нм, $c = 1,193$ нм, $c/a = 2,24$. Плотность $d = 3,865$ г/см³. В ИК-спектрах наблюдаются 4 частоты поглощения (см. КЮ₄).

9.4. ПОЛУЧЕНИЕ НИТРАТОВ

Нитрат железа(II)



Чистое железо массой 5 г (в виде проволоки или стружки) растворяют до насыщения на холоду в 50 мл разбавленной азотной кислоты плотностью 1,034 г/см³. В качестве исходного вещества можно использовать порошкообразное железо, полученное восстановлением оксида железа(III) водородом. Чтобы растворение протекало более спокойно, железо должно быть восстановлено при высоких температурах, например при 1000—1100° С.

Растворение идет без выделения оксидов азота, так как в результате окислительно-восстановительной реакции из азотной кислоты образуется нитрат аммония.

Раствор концентрируют в эксикаторе над серной кислотой до образования светло-зеленых кристаллов нитрата. Концентрировать раствор можно также нагреванием его до 50—60° С в атмосфере индифферентного газа, например СО₂.

Имеются и другие способы получения нитрата железа(II). Например, его удобно готовить по обменной реакции сульфата железа(II) с нитратом бария.

Гексагидрат нитрата железа(II) кристаллизуется в виде светло-зеленых кристаллов с ромбической решеткой в пределах температур от -12 до +65° С. $T_{\text{пл}} = 47,2^\circ$ С, $T_{\text{кип}} = 125,1^\circ$ С. При более низких температурах (от -28 до -12° С) выпадают светло-фиолетовые кристаллы нонагидрата $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. При $T > 60^\circ$ С он теряет 6 молекул кристаллизационной воды и превращается в тригидрат.

Нитрат марганца(II)



В фарфоровом стакане к 40 мл 30—35%-й азотной кислоты добавляют при перемешивании 5 г карбоната марганца до полного прекращения выделения СО₂. Затем смесь кипятят и отфильтровывают от избытка карбоната марганца(II) и возможной примеси гидроксида железа(III).

Раствор подкисляют несколькими каплями концентрированной HNO_3 , выпаривают при $60\text{--}70^\circ\text{C}$ до образования кристаллической корки и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на фильтровальной воронке, промывают небольшим количеством воды и высушивают при $40\text{--}45^\circ\text{C}$.

Нитрат марганца(II) — розовые кристаллы. Соль до $23,5^\circ\text{C}$ кристаллизуется в виде гексагидрата. $T_{\text{пл}} = 25,8^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 129,5^\circ\text{C}$; $d = 1,82\text{ г/см}^3$. При $T > 24^\circ\text{C}$ кристаллизуется в виде тригидрата ($T_{\text{пл}} = 35^\circ\text{C}$).

Нитрат свинца(II)



Металлический свинец массой 5 г растворяют в 50 мл горячей концентрированной азотной кислоты. При охлаждении раствора выпадают мелкие бесцветные кристаллы нитрата свинца $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; их отсасывают на стеклянном фильтре и высушивают в сушильном шкафу при $120\text{--}130^\circ\text{C}$.

Можно также приготовить нитрат свинца растворением оксида свинца(II) или карбоната свинца в разбавленной азотной кислоте.

Нитрат свинца(II) — бесцветные кубические призмы моноклинной сингонии. Плотность $d = 4,53\text{ г/см}^3$, $T_{\text{разл}} = 205\text{--}223^\circ\text{C}$ по реакции $2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{PbO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$.

Нитрат алюминия



Металлический алюминий массой 5 г растворяют при нагревании в 50 мл азотной кислоты плотностью $1,35\text{ г/см}^3$. Раствор кипятят в течение 1 ч, отфильтровывают от возможных примесей и остатка алюминия, а затем фильтрат упаривают до плотности $1,28\text{ г/см}^3$. При охлаждении выпадают плохо выраженные мелкие кристаллы. Крупные, хорошо образованные кристаллы выпадают из сильноокислотных растворов, поэтому перед выпариванием фильтрата его сильно подкисляют азотной кислотой.

Выпавшие бесцветные кристаллы отсасывают, промывают возможно малым количеством ледяной воды, фильтруют на воронке Бюхнера, а затем сушат непродолжительное время в эксикаторе над серной кислотой. Образуется нонагидрат нитрата алюминия. Его можно получить и при охлаждении раствора нитрата, сконцентрированного при температуре не выше 74°C до появления кристаллов. Можно также осадить соль из ее разбавленного раствора избытком амилового спирта.

При $73,5^\circ\text{C}$ соль плавится и переходит в результате частичного

обезвоживания в 8-водную соль. При нагревании выше $111,5^{\circ}\text{C}$ соль переходит в гексагидрат $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Нонагидрат нитрата алюминия имеет $T_{\text{пл}} = 73,5^{\circ}\text{C}$.

• *Нитрат железа(III)*



Растворяют 2 г чистого железа, приготовленного восстановлением Fe_2O_3 водородом, или железной стружки небольшими порциями при нагревании в 50 мл 30%-й азотной кислоты. Раствор фильтруют, концентрируют на водяной бане и оставляют для кристаллизации в эксикаторе над серной кислотой. Выпавшие кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре, промывают небольшим количеством ледяной воды, подкисленной азотной кислотой, и сушат непродолжительное время в эксикаторе над твердым KOH.

Раствор нитрата, нагретый до $40\text{—}45^{\circ}\text{C}$, можно концентрировать в колбе, пропускающей через раствор струю воздуха, осушенного серной кислотой. После появления на стенках первых кристалликов раствор сильно охлаждают.

Соль можно также выделить из раствора, прибавив к нему концентрированной азотной кислоты, в которой нитрат железа(III) плохо растворим.

После двукратной перекристаллизации полученная соль содержит только спектрально обнаруживаемые следы некоторых элементов.

Нитрат железа(III) — кристаллы светло-фиолетового цвета. Он несколько гигроскопичен и получается в виде моноклинных призм. Плотность $d = 1,684 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 47,2^{\circ}\text{C}$. При нагревании выше 50°C разлагается и переходит в соль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ — прозрачные кристаллы кубической формы, $d = 1,68 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 35\text{—}40^{\circ}\text{C}$.

Нитрат кобальта(II)



Примерно 10 г карбоната кобальта(II) $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют небольшими порциями по 5 мл в 15 мл 30%-й азотной кислоты. Раствор отфильтровывают от избытка соли, слегка подкисляют азотной кислотой и упаривают при $45\text{—}50^{\circ}\text{C}$ до появления первых кристаллов. Выпавшие после охлаждения раствора темно-красные кристаллы отсасывают на стеклянном фильтре и сушат сначала на воронке Бюхнера на фильтровальной бумаге, а затем непродолжительное время в термостате при 30°C .

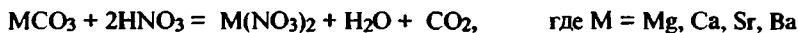
Гексагидрат кристаллизуется в интервале $-21 + 55^{\circ}\text{C}$. Выше $55,5^{\circ}\text{C}$ он плавится в своей кристаллизационной воде, и из раствора

выделяется тригидрат, ниже -21°C — нонагидрат $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Гексагидрат нитрата кобальта(II) точно теоретического состава в сухом виде получить очень трудно. Однако его можно приготовить, если слегка увлажненный гексагидрат выдержать до постоянной массы в эксикаторе над частично обезвоженным гидратом нитрата кобальта(II).

Тригидрат можно также получить высушиванием гексагидрата над концентрированной серной кислотой в течение трех месяцев. При высушивании гексагидрата на воздухе при $70\text{--}74^{\circ}\text{C}$ получается дигидрат.

Гексагидрат нитрата кобальта(II) представляет собой красные призмьы моноклинной сингонии. Плотность $d = 1,83 \text{ г/см}^3$; $T_{\text{пл}} = 55^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{разл}} > 100^{\circ}\text{C}$.

Нитраты магния и щелочноземельных металлов



Нитраты готовят действием разбавленной азотной кислоты ($d = 1,03 \text{ г/см}^3$) на карбонаты (5—10 г) указанных металлов.

Для этого всыпают исходную соль небольшими порциями в кислоту до тех пор, пока соль не перестанет растворяться. Полученный раствор фильтруют и, слегка подкислив, осторожно упаривают не выше 40°C до начала кристаллизации. Выпавшие при охлаждении бесцветные кристаллы соответствующего нитрата отсасывают на воронке Бюхнера с вложенной фильтровальной бумагой, а затем сушат непродолжительное время в эксикаторе над KOH или над 60%-й серной кислотой.

При получении солей обращают внимание на температурные пределы их кристаллизации. При $T \sim -20^{\circ}\text{C}$ образуются $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Выше 40°C кристаллизуются нитраты с меньшим содержанием кристаллизационной воды. Ис-

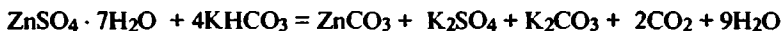
Таблица 9.1. Физические свойства нитратов элементов II группы

Нитрат	$T_{\text{крист}} \text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}, ^{\circ}\text{C}$					$d, \text{г/см}^3$	$T_{\text{пл}}, ^{\circ}\text{C}$	Решетка
	$n = 9$	6	4	2	0			
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$-30 \div -20$	$-20 \div +50$		$60\text{--}130$	> 130	1,464	89,9	Моноклинная
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	—	—	$-20 \div +44$	55	> 55	1,82	42,5	Та же
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	—	—	$0\text{--}30$		> 30	2,22	42,0	»
$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	—	—	—	—	> 0	3,24	595	Кубическая
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	$-30 \div -20$	$-22 \div +38$	$38\text{--}54$	$40\text{--}60$	> 60	2,07	36,4	Ромбическая
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	$-15\text{--}0$	—	$0\text{--}60$	$55\text{--}60$	> 60	2,45	59,4	Та же

ключение составляет нитрат бария (табл. 9.1) — соль кристаллизуется безводной в интервале температур 0—100° С.

9.5. ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНАТОВ

Карбонат цинка



К 70 мл 0,1 н. раствора ZnSO_4 , охлажденного до 3° С, приливают 30 мл 0,1 н. раствора KHCO_3 , насыщенного CO_2 и охлажденного до той же температуры.

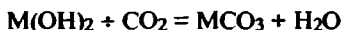
Карбонат цинка выпадает в виде аморфного порошка, который оставляют на 3—4 дня при температуре ниже 10° С кристаллизоваться, а затем еще на 2—3 дня при комнатной температуре (старение осадка).

Мелкокристаллический осадок промывают декантацией водой до удаления сульфат-иона и высушивают при температуре не выше 110° С.

Выделить из водного раствора карбонат, отвечающий по составу средней соли, весьма трудно.

Карбонат цинка — кристаллы белого цвета с гексагональной решеткой $a = 0,465$ нм, $c = 1,503$ нм, $c/a = 3,2323$. Плотность $d = 4,4$ г/см³, $T_{\text{разл}} = 295^\circ$ С.

Карбонаты щелочноземельных металлов



Растворы гидроксидов указанных металлов предварительно отфильтровывают от примесей (нерастворимых карбонатов, оксидов и гидроксидов) и в прозрачный раствор пропускают CO_2 , пока не прекратится выпадение осадка. Полученную взвесь осторожно нагревают и выдерживают некоторое время в нагретом состоянии для разложения гидрокарбоната и для укрупнения частиц осевшего карбоната. Затем осадок карбоната отфильтровывают на воронке Бюхнера и высушивают при 200—250° С.

Иногда применяют осаждение из растворимых солей карбонатом калия, натрия или аммония. Карбонаты, получаемые этим методом, содержат обычно небольшое количество примесей, в частности примесь карбонатов щелочных металлов. Свойства, позволяющие идентифицировать карбонаты щелочноземельных металлов, приведены в табл. 9.2.

Карбонат никеля



К подкисленному хлороводородной кислотой раствору, содержащему

Таблица 9.2. Физические свойства карбонатов щелочноземельных металлов

Карбонат	Цвет	Параметры кристаллической решетки, им	$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$
CaCO_3	Белый	Ромбическая $a = 0,572, b = 0,794, c = 0,494$	900	2,93
SrCO_3	Тот же	Ромбическая $a = 0,608, b = 0,840, c = 0,512$	1280	3,70
BaCO_3	»	Ромбическая $a = 0,639, b = 0,88^2, c = 0,528$	1740	4,43

13 г NiCl_2 в 100 мл H_2O , добавляют раствор NaHCO_3 (16 г соли в 100 мл H_2O) до выпадения осадка. Зеленое мелкокристаллическое вещество фильтруют через бумажный фильтр на воронке Бюхнера.

Карбонат никеля — зеленые мелкие прозрачные кристаллы с тригональной решеткой $a = 584$ нм, $\alpha \approx 48^\circ 40'$. $T_{\text{разл}} = 400^\circ \text{C}$.

Карбонат марганца (II)

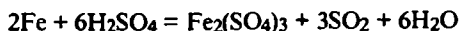


В ампулу помещают подкисленный раствор объемом 20 мл, содержащий 20 г MnCl_2 , вводят двукратный избыток $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (по сравнению с требующимся количеством мочевины) и добавляют 1 г гидроксил-амин $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. После перемешивания содержимого и запаивания ампулы смесь нагревают около 10 ч при $150\text{—}200^\circ \text{C}$.

Безводный карбонат марганца(II) — светло-розовые кристаллы с гексагональной решеткой $a = 0,4915$ нм, $c = 1,530$ нм, $cla = 3,1129$. Плотность $d = 3,125 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{разл}} = 70\text{—}330^\circ \text{C}$. }

9.6. ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТОВ И СОЛЕЙ ДРУГИХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ КИСЛОТ

Сульфат железа (III)



В коническую колбу помещают 10 г сульфата железа(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, истертого в порошок, приливают к нему для окисления около 100 г концентрированной серной кислоты (75—80%) и, закрыв колбу небольшой воронкой, кипятят (под тягой!) полученный раствор около 1 ч. Постепенно из него выпадают кристаллы сульфата железа $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в виде шестигранных пластинок. Соль отсасывают на стеклянном фильтре, отмывают от серной кислоты спиртом и эфиром и высушивают при 300°C в атмосфере сухого диоксида углерода. Последнюю операцию удобно проводить в трубке, помещенной в трубчатую печь.

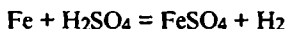
Окисление двухвалентного железа можно проводить в растворе и действием азотной кислоты или пероксида водорода. Полученный раствор выпаривают в фарфоровой чашке с избытком серной кислоты досуха (под тягой!).

Из водного раствора приготовленной соли можно получить кристаллогидраты с различным содержанием воды. Во избежание образования основных солей в раствор добавляют некоторый избыток кислоты. Отношение серной кислоты к железу в растворе в пересчете на SO_3 и Fe_2O_3 должно составлять 1,9 : 1.

При комнатной температуре в эксикаторе над серной кислотой кристаллизуется онагидрат. Кристаллизация сульфата железа идет очень медленно, и выделение кристаллов иногда продолжается в течение 2—3 дней. При 98°C этот гидрат теряет 5 молекул воды, а при 125°C за 6 ч — 8 молекул; при 175°C получается безводная соль. Она гигроскопична и на воздухе постепенно расплывается.

Сульфат железа(III), онагидрат — желтые кристаллы, имеющие гексагональную решетку $a = 1,085$ нм, $c = 1,703$ нм. Плотность $d = 2,1$ г/см³. На термоквивных при $T = 175^\circ\text{C}$ происходит потеря воды.

Сульфат железа(II)



Металлическое железо, очищенное от ржавчины, растворяют при слабом нагревании в 20—25%-й серной кислоте. Полученный насыщенный раствор вместе с нерастворившимся остатком продолжают нагревать некоторое время до полного прекращения выделения водорода. Затем раствор быстро отфильтровывают, слегка подкисляют разбавленной серной кислотой и кристаллизуют в эксикаторе над серной кислотой или в фарфоровой чашке, нагревая ее на асбестированной сетке горелкой и пропуская при этом над поверхностью жидкости диоксид углерода.

Концентрирование раствора для предупреждения окисления удобнее проводить в колбе, пропуская в нее при нагревании слабую струю диоксида углерода. После охлаждения раствора выпавшие кристаллы быстро отсасывают, промывают водой или 50%-м спиртом и центрифугируют.

Сульфат железа(II) можно осадить из раствора также спиртом. Соль хранят в плотно закрытой склянке, так как на воздухе она окисляется с поверхности.

Сульфат железа(II), гептагидрат — голубовато-зеленые моноклинные кристаллы с параметрами решетки $a = 1,402$ нм, $b = 0,650$ нм, $c = 1,101$ нм, $\beta = 105^\circ34'$. Плотность $d = 1,889$ г/см³. При нагревании переходит в безводные белые ромбические кристаллы $a = 0,482$ нм, $b = 0,684$ нм, $c = 0,867$ нм. На термоквивных от $T = 57$ до 64°C стабилен $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, при $T > 64^\circ\text{C}$ — белый $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

В ИК-спектре наблюдаются 4 частоты поглощения иона SO_4^{2-} : 1100 ± 10 , 990 ± 20 , 620 ± 20 и $450 \pm 10 \text{ см}^{-1}$.

В УФ- и видимой областях спектра имеют место 2 пика поглощения: 8300 и $10\,400 \text{ см}^{-1}$.

Сульфат кобальта(II)



Раствор сульфата кобальта(II) получают растворением 10 г карбоната кобальта(II) $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или гидроксида кобальта(II) в разбавленной серной кислоте (50 мл 0,5 М H_2SO_4).

Для очистки полученного раствора сульфата кобальта к нему прибавляют небольшое количество соды до образования заметного осадка карбоната кобальта(II). Затем раствор кипятят, фильтруют, фильтрат немного подкисляют, упаривают не выше 40°C и охлаждают. При этих условиях осаждаются карминово-красные кристаллы гептагидрата. Выше этой температуры из раствора выпадает гексагидрат сульфата кобальта; он часто образуется и при хранении гептагидрата сульфата в сухом помещении.

В литературе описаны и другие кристаллогидраты, которые получаются при высушивании гептагидрата определенными осушителями или при концентрировании раствора сульфата в определенных температурных условиях. Но эти данные очень противоречивы.

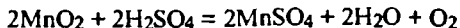
Дигидрат сульфата кобальта образуется обезвоживанием 6- или 7-водного гидрата абсолютным спиртом. Для обезвоживания мелко-растертую соль помещают в фарфоровую чашку, заливают абсолютным спиртом и затем кипятят до полного удаления спирта. Операцию повторяют 2—3 раза.

При длительном обезвоживании кристаллогидратов сульфата кобальта в струе сухого воздуха при 58°C (или несколько выше) образуется моногидрат. Около 250°C все кристаллогидраты переходят в безводную соль, окрашенную в розовый цвет. При температуре выше 550°C соль постепенно разлагается с образованием основных солей, а при дальнейшем нагревании образуются оксиды кобальта.

Сульфат кобальта(II), гептагидрат — карминово-красные кристаллы с ромбической решеткой $a = 0,671 \text{ нм}$, $b = 0,845 \text{ нм}$, $c = 0,465 \text{ нм}$. Плотность $d = 1,924 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{разл}} = 800^\circ \text{C}$. На термометрических кривых наблюдаются пики потери воды: до 41°C образуется $\text{CoSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, при $\sim 71^\circ \text{C}$ — $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и при 420°C — CoSO_4 .

В видимой части спектра наблюдаются 2 пика поглощения при 8000 ± 1000 и $\sim 20\,000 \text{ см}^{-1}$.

Сульфат марганца(II)



В раствор серной кислоты объемом 25 мл, разбавленной в соотношении 1:4, в фарфоровом стакане вносят при непрерывном перемешивании 10 г карбоната марганца до прекращения выделения CO_2 . К раствору добавляют несколько крупинок MnO_2 и взвесь кипятят 5—10 мин, отфильтровывают от избытка карбоната, MnO_2 и возможных примесей гидроксидов (особенно железа) и фильтрат подкисляют несколькими каплями серной кислоты. Затем раствор выпаривают при температуре не выше 60°C до образования корочки кристаллов и оставляют кристаллизоваться при температуре ниже 20°C , лучше около 10°C .

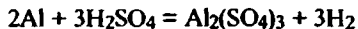
Продукт отсасывают на воронке, промывают небольшим количеством воды и высушивают при $40\text{—}50^\circ\text{C}$.

По некоторым литературным данным, в пределах от 4 до 7°C образуется гептагидрат.

По другому методу MnO_2 , выдержанный при красном калении, заливают в фарфоровой чашке концентрированной серной кислотой, чтобы порошок был покрыт кислотой. Смесь выпаривают (под тягой!) и прокаливают досуха при 450°C . После охлаждения прибавляют примерно 3—4 объема воды (в расчете на объем сухого остатка), раствор нагревают, фильтруют и кристаллизуют соль, как указано выше.

Сульфат марганца(II), гептагидрат — розовые ромбические кристаллы с параметрами решетки $a = 0,486$ нм, $b = 0,684$ нм, $c = 0,858$ нм. Плотность $d = 3,25$ г/см³. При нагревании до 40°C образуются светлорозовые кристаллы $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и выше 280°C — белые кристаллы. $T_{\text{пл}} \approx 700^\circ\text{C}$. Наиболее интенсивные пики в УФ- и видимой области спектра соответствуют частотам 39 000, 34 000 и 26 000 см⁻¹.

Сульфат алюминия



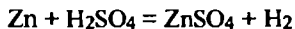
Наиболее устойчивым кристаллогидратом сульфата алюминия является $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Для его получения 1 масс. ч. порошкообразного алюминия растворяют в 40 масс. ч. 10%-й серной кислоты. Растворение алюминия в разбавленной серной кислоте идет очень медленно, и нужно брать по возможности наиболее высокодисперсный порошок алюминия.

Раствор кипятят 4—5 ч в колбе с обратным холодильником, отфильтровывают от нерастворившегося алюминия и примесей, немного подкисляют, упаривают до $\frac{2}{3}$ первоначального объема и охлаждают до 10°C . Выпавшие бесцветные кристаллы после центрифугирования отфильтровывают через фильтр на воронке Бюхнера и сушат между дополнительными листами фильтровальной бумаги.

Кристаллогидрат сульфата алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ — бесцветные кристаллы; $d = 2,71 \text{ г/см}^3$.

При нагревании до $50\text{—}60^\circ \text{C}$ образуется 16-водный сульфат алюминия, а при $80\text{—}90^\circ \text{C}$ он превращается в 12-водный кристаллогидрат. При $\sim 130^\circ \text{C}$ превращается в моногидрат.

Сульфат цинка

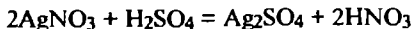


Растворяют 1 масс. ч. гранулированного цинка в фарфоровой чашке в 2,5 масс. ч. 45—50%-й серной кислоты (под тягой!). Когда растворение цинка замедляется, раствор нагревают, добавляют небольшое количество оксида или карбоната цинка и отфильтровывают от нерастворившегося цинка и возможных примесей; затем фильтрат слегка подкисляют серной кислотой и упаривают при температуре около 30°C до начала кристаллизации. Выпавшие после охлаждения кристаллы гептагидрата $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывают, промывают разбавленным спиртом и высушивают на воздухе.

В сухом воздухе кристаллогидрат постепенно выветривается; при 30°C плавится в своей кристаллизационной воде и постепенно переходит в гексагидрат. Гексагидрат может быть получен также при охлаждении до 0°C раствора сульфата цинка, насыщенного при 60°C . Известны и другие кристаллогидраты цинка.

Сульфат цинка, гептагидрат — бесцветные орторомбические кристаллы с параметрами решетки $a = 0,6731 \text{ нм}$, $b = 0,8581 \text{ нм}$, $c = 0,4760 \text{ нм}$. Плотность $d = 3,74 \text{ г/см}^3$. При повышении температуры происходит изменение содержания кристаллизационной воды: до $38,8^\circ \text{C}$ устойчив $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, с 38 до 70°C — $\text{ZnSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, выше 70°C — $\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. При 238°C образуется оксид.

Сульфат серебра



К 10 мл концентрированного раствора, содержащего 12 г нитрата серебра, приливают в фарфоровой чашке в некотором избытке концентрированную серную кислоту. Раствор нагревают и осторожно выпаривают почти досуха. Затем в чашку добавляют 4—5-кратное количество воды. После охлаждения раствор серной кислоты сливают с осадка. Осадок 3—4 раза промывают декантацией холодной водой и высушивают при $\sim 300^\circ \text{C}$.

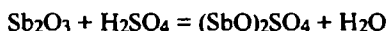
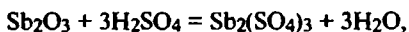
Для получения более чистого препарата к концентрированному раствору нитрата серебра приливают концентрированную серную кислоту и нагревают до появления паров кислоты. При охлаждении рас-

твора кристаллизуется гидросульфат серебра. Его отсасывают через воронку с пористой стеклянной пластинкой. Наливают на воронку небольшое количество воды и дают стечь фильтрату. Затем осадок 3 раза промывают на воронке небольшими порциями холодной воды.

Образующийся сульфат серебра высушивают на воронке и пересыпают в пробирку.

Сульфат серебра — бесцветные кристаллы с ромбической решеткой $a = 0,5858$ нм, $b = 1,2685$ нм, $c = 1,027$ нм. Плотность $d = 5,45$ г/см³, $T_{пл} = 660^\circ \text{C}$.

Сульфаты сурьмы(III) и антимонила



В фарфоровой чашке растворяют 5—6 г оксида сурьмы(III) при нагревании в 10—12 мл концентрированной серной кислоты. После охлаждения выделяется сульфат сурьмы(III) в виде игольчатых кристаллов. Его отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой и для освобождения от серной кислоты промывают ксилолом и высушивают. Фильтрат после взбалтывания с водой должен давать отрицательную реакцию на серную кислоту.

Сульфат сурьмы(III) — белые гигроскопичные кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Хранить его следует в запаянной ампуле. $d = 3,62$ г/см³.

Для получения сульфата антимонила к сульфату сурьмы(III) приливают в колбе 10-кратное количество воды и после взбалтывания оставляют на сутки. Осадок отфильтровывают и высушивают при 80—100° С.

Сульфат натрия



Насыщенный раствор соды нейтрализуют разбавленной серной кислотой до слабощелочной реакции, фильтруют, затем прибавляют серную кислоту до слабокислотной реакции, нагревают до кипения, еще раз фильтруют и фильтрат упаривают в сушильном шкафу при 32° С. Кристаллизовать можно и в эксикаторе над серной кислотой. Осадок отсасывают, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат на воронке Бюхнера, а затем непродолжительное время — на воздухе.

Ввиду того что удаление воды из раствора описанным способом требует слишком много времени, лучше получать кристаллогидрат следующим образом. Раствор соли выпаривают досуха, остаток высушивают при 110—120° С до полного удаления кристаллизационной воды, взвешивают безводную соль и прибавляют к ней воды из расчета

примерно 11—12 моль воды на каждый моль соли. Раствор нагревают до растворения соли. При охлаждении из раствора выпадают бесцветные кристаллы 10-водного сульфата натрия.

При $T < 32,4^\circ \text{C}$ соль кристаллизуется в виде $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; при $T = 32,4^\circ \text{C}$ обезвоживается. На воздухе кристаллогидрат быстро выветривается. Хранят препарат в плотно закрытой склянке.

Сульфат натрия — белые ромбические кристаллы с параметрами решетки $a = 0,698 \text{ нм}$, $b = 0,893 \text{ нм}$, $c = 0,559 \text{ нм}$. Плотность $d = 2,70 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 884^\circ \text{C}$.

Пиросульфит натрия



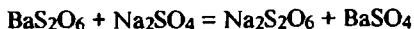
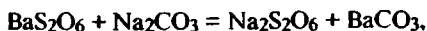
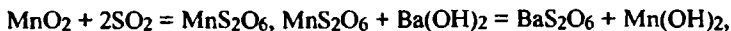
Пиросульфит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ получают сухим путем — действием диоксида серы SO_2 на гидрокарбонат натрия NaHCO_3 . Гидрокарбонат натрия помещают в воронку с пористой стеклянной пластинкой для фильтрования и через воронку снизу пропускают длительное время SO_2 . Вследствие того что пиросульфит образуется главным образом на поверхности крупинок, а во внутренней их части реакция протекает медленно, смесь нужно время от времени перемешивать стеклянной палочкой. Последнюю для этой цели неплотно вставляют в коническое отверстие пробки, закрывающей воронку.

Диоксид серы сушить не нужно, так как следы паров воды даже ускоряют реакцию. Но к концу реакции для получения совершенно сухого продукта газ следует осушить, пропустив его через заранее подготовленную колонку с оксидом фосфора(V) P_4O_{10} .

Недостатком этого метода является то, что продукт может содержать некоторое количество непрореагировавшего гидрокарбоната натрия.

Пиросульфит натрия — бесцветные кристаллы. Неустойчив, проявляет восстановительные свойства. Разлагается ($T_{\text{разл}} = 150^\circ \text{C}$) с отщеплением SO_2 , $d = 1,48 \text{ г/см}^3$.

Дитионаты бария и натрия



Суспендируют 50 г тонкорастертого порошка MnO_2 в 250 мл воды. Взвесь охлаждают до 0°C и пропускают в нее при той же температуре диоксид серы. Во время реакции выделяется тепло, и колбу, в которой проводится реакция, нужно все время охлаждать, тщательно проверяя температуру жидкости. Когда большая часть MnO_2 исчезнет, раствор образовавшегося дитионата марганца вместе с остатком непрореаги-

ровавшего MnO_2 сливают в чашку, нагревают и к нему приливают небольшими порциями горячий раствор 200 г гидроксида бария в 300 мл воды. При этом выпадает гидроксид марганца(II), а в растворе остается образовавшийся дитионат бария. Об окончании реакции судят по отдельной пробе — небольшую часть раствора отфильтровывают и приливают к фильтрату раствор сульфида аммония. Если при этом не наблюдается образования сульфида марганца(II), реакцию считают законченной. В ином случае добавляют еще небольшое количество гидроксида бария.

Затем раствор отфильтровывают, осадок промывают на фильтре теплой водой и в фильтрат, соединенный с промывными водами, пропускают CO_2 , чтобы перевести возможный избыток гидроксида бария в его карбонат. Раствор еще раз отфильтровывают и выпаривают при 70—80° С на водяной бане до начала кристаллизации. После охлаждения выпавший осадок дитионата бария отсасывают, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат на воронке Бюхнера.

Дитионат бария, дигидрат — бесцветные кристаллы, устойчивые на воздухе; при ~ 100° С он теряет кристаллизационную воду. ПДК = 0,5 мг/м³.

Для получения дитионата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ пользуются концентрированным раствором дитионата бария, к которому приливают раствор карбоната или сульфата натрия. Количество натриевой соли следует брать в соответствии с навеской взятого дитионата бария. Выпавший осадок карбоната или соответственно сульфата бария отфильтровывают и фильтрат концентрируют на водяной бане до выпадения кристаллов. После охлаждения кристаллы дитионата натрия отсасывают через бумажный фильтр на воронке Бюхнера.

Дитионат натрия — белое кристаллическое вещество, $T_{\text{разл}} = 267^\circ \text{C}$. Даже при слабом нагревании он выветривается, поэтому хранить его нужно в плотно закрытой склянке. Хорошо растворяется в воде.

9.7. ПОЛУЧЕНИЕ ФОСФАТОВ

Фосфаты получают следующими методами.

Взаимодействие оксидов с кислотами. В зависимости от условий можно получать фосфаты с различным содержанием кристаллизационной воды при разных температурах и концентрации P_2O_5 (H_3PO_4). Иллюстрацией к сказанному может служить рис. 9.1.

Осаждение путем образования нерастворимых фосфатов по обменной реакции. Большое число фосфатов было получено взаимодействием растворимых фосфатов ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, K_3PO_4 , Na_3PO_4 с солевыми растворами, содержащими нужный катион, который дает малораство-

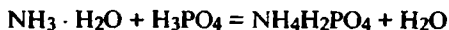
римый фосфат металла, отделяемый от раствора фильтрованием. Фосфаты натрия и калия получают из водных растворов добавлением спиртов или ацетона.

Получение из других фосфорсодержащих веществ. Одним из классических примеров является реакция феррофосфора с раствором едкой щелочи под давлением кислорода с образованием гидроксида железа(III) и фосфата щелочного металла.

Высокотемпературные реакции в твердой фазе. Трехзамещенные фосфаты можно получить непосредственно нагреванием смеси соответствующих оксидов при высокой температуре. Вместо оксидов металлов можно использовать карбонаты.

В лаборатории неорганического синтеза наиболее часто получают ортофосфаты. Подобно кислотам, различают неорганические ортофосфаты, молекулы которых содержат один атом Р в изолированном тетраэдре PO_4 , и конденсированные неорганические фосфаты, молекулы которых содержат два (пирофосфаты) и более атомов Р, образующих связи $P-O-P$ в результате соединения тетраэдров PO_4 через атомы О.

Дигидрофосфат аммония



К 20 мл концентрированного раствора аммиака (30%) при охлаждении прибавляют малыми порциями раствор фосфорной кислоты до тех пор, пока раствор (отдельная проба) не перестанет давать с хлоридом бария осадок фосфата. Полученный раствор концентрируют при слабом нагревании до начала кристаллизации; выпавшие после охлаждения прозрачные кристаллы соли фильтруют на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

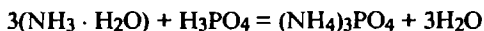
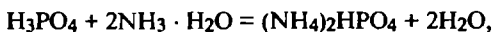
Дигидрофосфат аммония можно приготовить также из гидрофосфата аммония, к раствору которого прибавляют при перемешивании ортофосфорную кислоту до изменения желтой окраски метилового оранжевого в оранжевую (в отдельной пробе), а затем оставляют кристаллизоваться.

В производственных условиях дигидрофосфат аммония готовят насыщением 70%-й ортофосфорной кислоты аммиаком. Этот метод можно применять и в лаборатории. В стакан емкостью 200—250 мл, снабженный мешалкой и термометром, наливают около 150 мл 70%-й H_3PO_4 и насыщают ее при перемешивании аммиаком. Аммиак пропускают через жидкость со скоростью 1,5 л/мин. По мере нейтрализации раствор нагревается; необходимо следить за тем, чтобы его температура не превышала $112^\circ C$, так как выше этой температуры поглощение аммиака резко уменьшается. Соль начинает выпадать задолго до окончания нейтрализации. Конец реакции определяют в отдельной пробе по метиловому оранжевому.

Раствор охлаждают, выпавшие бесцветные кристаллы отсасывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают при 100° С. Соль следует хранить в плотно закрытой склянке.

Дигидрофосфат аммония — бесцветные кристаллы с тетрагональной решеткой $a = 0,751$ нм, $c = 0,753$ нм, $cla = 1,0027$. Плотность $d = 1,80$ г/см³, $T_{пл} = 190$ ° С.

Гидрофосфат и фосфат аммония



Раствор ортофосфорной кислоты нейтрализуют при охлаждении небольшими порциями концентрированного (30%-го водного раствора) аммиака, а затем прибавляют его в избытке до резкого запаха и оставляют кристаллизаться при комнатной температуре. При этом рН раствора должен быть около 8. Прибавлять аммиак следует до щелочной реакции по фенолфталеину (в отдельной пробе).

Полученный раствор упаривают, выпавшие при этом кристаллы отсасывают, промывают концентрированным (30%-м водным раствором) аммиаком и сушат непродолжительное время на воздухе или в термостате не выше 60° С. При 100° С соль отщепляет аммиак и переходит в дигидрофосфат аммония.

Для нейтрализации ортофосфорной кислоты можно пользоваться также карбонатом аммония.

Гидрофосфат аммония на воздухе постепенно разлагается ($T_{разл} \sim 70$ ° С) с выделением аммиака, и поэтому его нужно хранить в хорошо закупоренной склянке.

Фосфат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ получить очень трудно, так как он малоустойчив. Для приготовления этой соли смешивают в колбе равные объемы растворов гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (1:10) и хлорида аммония NH_4Cl (1:8) в воде и смесь нагревают до 60° С. К этой смеси прибавляют аммиак в количестве, равном $\frac{1}{2}$ объема исходной смеси. Раствор аммиака готовят, смешивая 2 объема водного аммиака (плотностью 0,9 г/см³) с 1 объемом воды.

Колбу с полученным раствором закрывают и сильно охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают концентрированным 30%-м водным раствором аммиака.

Трехзамещенный ортофосфат аммония можно также получить из гидрофосфата аммония. Для этого к насыщенному раствору последнего прибавляют в избытке концентрированный водный аммиак или насыщают раствор при охлаждении газообразным аммиаком до выпадения кристаллов $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Однако получить соль точно теоретического состава удается только при насыщении раствора ортофосфатов аммония аммиаком под давлением.

Ортофосфат аммония — белый кристаллический порошок, нестойкий уже при 20° С и на воздухе постепенно разлагается с выделением аммиака; в воде он растворяется значительно хуже других фосфатов аммония. Хранить его можно только в плотно закрытом или запаянном сосуде.

Дигидрофосфат натрия



К раствору, полученному с использованием $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, прибавляют ортофосфорную кислоту до тех пор, пока отдельная проба раствора не перестанет давать осадок при добавлении раствора хлорида бария. Осадок не образуется, если двузамещенная соль полностью превратилась в однозамещенную. Раствор при этом имеет слабокислотную реакцию и слегка окрашивает лакмус в красный цвет. Полученный раствор выпаривают (T не выше 50° С) до начала кристаллизации, охлаждают, выпавшие бесцветные кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат непродолжительное время на воздухе.

В сухом воздухе соль постепенно выветривается.

Дигидрофосфат натрия — бесцветные ромбические кристаллы. Плотность $d = 1,91 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{разл}} = 40,8^\circ \text{ С}$.

Гидрофосфат натрия



Раствор 20%-й ортофосфорной кислоты нейтрализуют содой до слабощелочной реакции, немного упаривают и оставляют кристаллизоваться. Выпавшие кристаллы $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывают на воронке Бюхнера. При кристаллизации раствора выше 30° С выпадает соль в виде 7-водного кристаллогидрата.

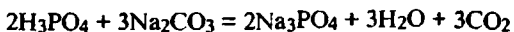
На воздухе соль довольно быстро выветривается, хранить ее следует в плотно закрытой склянке.

Безводный гидрофосфат натрия получают длительным высушиванием (до постоянной массы) его кристаллогидрата в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Можно его получить и быстрее, для чего кристаллогидрат выдерживают в сушильном шкафу сначала в течение 1 ч при 35—40° С, а затем — до постоянной массы при 95° С.

На воздухе безводная соль при 250—300° С превращается в пирофосфат натрия. Хорошо растворяется в воде.

Гидрофосфат натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ — бесцветные моноклинные кристаллы. $T_{\text{разл}}$ (с потерей $5\text{H}_2\text{O}$) = 35° С, ($-10\text{H}_2\text{O}$) = 50° С, ($-12\text{H}_2\text{O}$) = 95° С. Плотность $d = 1,52 \text{ г/см}^3$.

Ортофосфат натрия



Концентрированную ортофосфорную кислоту нейтрализуют твердой содой, прибавляя последнюю небольшими порциями при взбалтывании до слабощелочной реакции, а затем добавляют в небольшом избытке разбавленный раствор едкого натра до сильнощелочной реакции. Раствор нагревают до кипения, отфильтровывают от возможных примесей и упаривают (при температуре не выше 70° С) до появления кристаллов. После того как раствор остынет, отсасывают выпавшие кристаллы на воронке Бюхнера и высушивают их при комнатной температуре.

При более точной работе окончание реакции нейтрализации едким натром устанавливают титрованием раствора кислотой.

Ортофосфат натрия можно получить и нейтрализацией едким натром раствора дигидрофосфата или гидрофосфата натрия.

При получении ортофосфата натрия любым из этих методов нужно щелочь и кислоту (или соль) брать в таких количествах, чтобы соотношение общего числа атомов Na и P составляло не 3:1, а 3,5:1.

На воздухе ортофосфат натрия выветривается. При 73,4° С он растворяется в своей кристаллизационной воде, образуя дека- и додекагидраты.

Ортофосфат натрия — белое кристаллическое вещество с тетрагональной решеткой. Из растворов кристаллизуется в виде следующих гидратов: при $T < 55^\circ \text{C}$ — $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($d = 1,909 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{пл}} = 1340^\circ \text{C}$), при $T > 73,4^\circ \text{C}$ — $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

Пирофосфаты натрия



Безводный пирофосфат получают прокаливанием предварительно высушенного гидрофосфата натрия $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ в платиновом тигле или в чашке ~ 700° С в течение 3—4 ч (превращение в пирофосфат начинается при 250—300° С). Прокаливать следует до тех пор, пока проба полученной соли, растворенная в воде, совершенно не будет давать с нитратом серебра белого осадка. Для получения соли в крупнокристаллическом виде пирофосфат плавят ($T_{\text{пл}} = 985^\circ \text{C}$) в платиновой чашке и медленно охлаждают расплав.

Для получения кристаллогидрата $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ измельченную безводную соль растворяют в возможно малом количестве горячей воды, фильтруют через воронку для горячего фильтрования и оставляют кристаллизоваться. Выпавшие кристаллы отсасывают и сушат на фильтровальной бумаге в воронке Бюхнера.

Для приготовления безводного дигидропирофосфата натрия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ высушивают гидрофосфат Na_2HPO_4 при 70° С и затем прокалывают 10—12 ч при 210° С.

Крупные кристаллы дигидропирофосфата легко получаются при

взаимодействии концентрированного раствора четырехзамещенного пирофосфата натрия с уксусной кислотой.

Пирофосфат $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$ в виде моно- и наонагидратов получают при неполной нейтрализации $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ раствором щелочи.

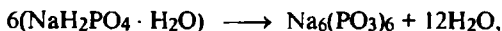
Все пирофосфаты натрия — белые кристаллические порошки. Хранить их следует в плотно закрытых склянках.

Пирофосфат натрия кристаллизуется в виде $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. При $79,5^\circ\text{C}$ происходит образование безводной соли.

Температура перехода $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ соответствует $29,6^\circ\text{C}$, а температура превращения $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в безводную соль несколько ниже и составляет 27°C .

Гексаметафосфат натрия

Получают нагреванием дигидрофосфатов натрия выше 620°C с последующим быстрым охлаждением расплава:

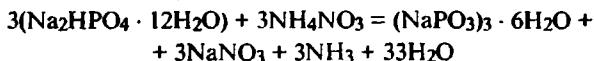


либо взаимодействием NaOH с парами P_2O_5 :



Получается гексаметафосфат натрия в виде стеклообразного вещества. При растворении в воде он гидролизуеться. $T_{\text{пл}} = 460^\circ\text{C}$. В расплаве данная стеклообразная бесцветная прозрачная масса растворяет оксиды металлов.

Триметафосфат натрия



Смесь 35,8 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ с 8 г нитрата аммония нагревают в платиновой чашке сначала для обезвоживания, а затем выдерживают в течение 6 ч при $310\text{--}320^\circ\text{C}$.

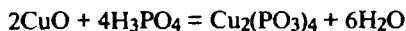
Реакцию можно вести с обезвоживанием гидрофосфатом натрия, изменив в соответствии со стехиометрией соотношение исходных веществ. Продукт реакции выщелачивают холодной водой, раствор фильтруют и оставляют в эксикаторе для кристаллизации.

Эту же соль можно получить нагреванием гексаметафосфата при 500°C в течение 8—10 ч. Полученную соль растворяют в холодной воде и оставляют кристаллизоваться в эксикаторе.

Триметафосфат кристаллизуется в виде триклинных призм. При хранении в открытой склянке кристаллизационная вода может частично теряться. Триметафосфат натрия переходит в ортофосфат только после многократного выпаривания раствора с минеральными кислотами.

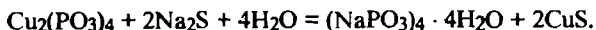
Тетраметафосфат натрия

Сначала готовят пирофосфат меди:



Для этого в 77%-ю ортофосфорную кислоту добавляют оксид меди(II), приготовленный высушиванием гидроксида меди(II). На 1 моль CuO берут 2 моля H_3PO_4 с 5%-м избытком против теоретического. Через сутки или несколько дней смесь нагревают в фарфоровой чашке, постепенно повышая температуру до 430°C и выдерживая при ней 2—3 ч.

Образовавшиеся кристаллы тетраметафосфата меди промывают несколько раз декантацией горячей водой до исчезновения кислой реакции. Затем соль высушивают, взвешивают и добавляют небольшими порциями к 10%-му раствору сульфида натрия:



(Раствор сульфида натрия готовят из 9-водной соли $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в соответствии со стехиометрией.)

Образовавшийся осадок сульфида меди отфильтровывают, а фильтрат упаривают на $1/3$ объема. Тетраметафосфат осаждают спиртом или ацетоном. Для очистки продукт следует перекристаллизовать.

Тетраметафосфат натрия кристаллизуется в виде бесцветных игольчатых кристаллов. Безводная соль может быть получена высушиванием кристаллогидрата над оксидом фосфора(V) P_4O_{10} .

Триполифосфат натрия



Эквимольную смесь NaPO_3 и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ расплавляют в фарфоровой чашке в электропечи при 700°C , быстро охлаждают и выдерживают около 1 ч при 400°C .

По другому методу 10 г метафосфата натрия смешивают в фарфоровой чашке с раствором 2,6 г NaOH в 60 мл воды и нагревают на кипящей водяной бане до перехода всей соли в раствор. Взаимодействие заканчивается через 2—3 мин, конец реакции определяют по образованию чисто белого осадка в пробе раствора после добавления нитрата серебра. Буроватый цвет осадка указывает на то, что реакция не дошла до конца. Желтоватый цвет осадка свидетельствует о том, что нагревание шло слишком долго и соль подверглась частичному гидролитическому расщеплению.

Из раствора соль осаждают спиртом. Можно также упарить раствор в вакууме при температуре не выше 40°C . Соль кристаллизуется в виде прозрачных параллелепипедов, существует в виде двух модификаций: $T(\text{II} \rightarrow \text{I}) = 417^\circ\text{C}$, $T_{\text{пл}}(\text{II}) = 662^\circ\text{C}$.

Триполифосфат натрия растворяется в воде; из раствора выделяется гексагидрат соли. При кипячении раствора соль разлагается на мета- и пирофосфат натрия.

9.8. ПОЛУЧЕНИЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ БОР-СВИНЕЦ-СИЛИКАТНЫХ И НАТРИЙ-КАЛЬЦИЙ-СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Легкоплавкие бор-свинец-силикатные, бор-свинцовые и кремний-свинцовые стекла известны различного состава (табл. 9.3).

Температура размягчения натрий-кальций-силикатных стекол несколько выше:

	Na ₂ O	CaO	SiO ₂	T _{разм.} , °C
Состав, % (масс.)	24,1	5,2	70,7	760
	21,3	5,2	73,5	725

Для приготовления легкоплавких стекол сначала готовят смесь из тонкорастертых и прокаленных оксидов, взятых в количествах, соответствующих их процентному содержанию в стекле. Затем 5—10 г смеси оксидов тщательно перетирают в фарфоровой ступке, пересыпают в фарфоровый или в алундовый тигель и сплавляют. При этом следует знать, что температура образования стекла лежит на 50—100° C выше температуры его размягчения.

Если температура сплавления ниже 500° C, нагревать смесь можно на газовой горелке, а если выше, следует пользоваться тигельной или муфельной электропечью.

Для работы следует брать хорошо прокаленный оксид бора, так как при нагревании непрокаленного В₂О₃ масса сильно вспучивается и может вылиться из тигля. В этом случае печь будет необратимо испорчена.

Таблица 9.3. Температуры размягчения легкоплавких бор-свинец-силикатных, бор-свинцовых и кремний-свинцовых стекол разного состава

Состав, %			T _{разм.} , °C	Состав, %			T _{разм.} , °C
PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂		PbO	B ₂ O ₃	SiO ₂	
83,5	12,0	4,5	484	93,7	6,3	—	560
86,0	10,6	3,4	486	61,4	38,6	—	768
87,5	11,4	1,1	488	70,4	—	29,6	732
75,0	15,0	10,0	540	88,1	—	11,9	723
92,7	7,3	—	565	91,8	—	8,2	714
86,6	13,4	—	497				

Таблица 9.4. Дозировка пигмента и окраска получаемого стекла

Окраска стекла	Пигмент	Содержание пигмента, % (масс.)
Синяя	CoO	0,003—0,1
Голубая	CuO	0,1—0,5
Сине-зеленая	FeO	0,2—0,3
	NiO	0,2—0,3
Зеленая	Cr ₂ O ₃	0,1—0,5
Желто-зеленая	Fe ₂ O ₃	0,3—0,5
Желтая	Ag	0,1—0,3
Красная (дымчагая)	MnO ₂	0,5—2
Розово-красная	Se	0,5—1
Коричневая (до черной)	S	1—2
Молочное стекло	SnO ₂	5—6
	Тальк	5—6

Расплавленное горячее стекло выливают на керамическую пластинку.

На основе бесцветных стекол можно приготовить цветные стекла. Для этого в шихту прибавляют пигмент — неорганическое вещество, придающее стеклу соответствующую окраску (табл. 9.4).

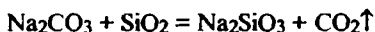
Окрашивающее вещество можно добавлять в исходную шихту в виде растворов солей, лучше в виде нитратов, чтобы добавленный раствор равномерно смочил шихту. Можно также оксид или соль добавить в шихту и смесь тщательно перетереть. Интенсивность окраски стекла зависит от количества прибавляемого вещества. Например, при добавлении небольшого количества солей кобальта стекло приобретает светло-синюю окраску, при добавлений большого количества — интенсивно синюю. Если же в шихту добавить несколько массовых процентов CoO, стекло приобретет практически черный цвет.

Во время варки стекла необходимо все время следить за процессом, так как расплавленное стекло, попав на дно печи, разрушит футеровку. Поэтому лучше под тигель подставлять глиняную или асбестовую подставку. Если все же расплавленная масса попадет на футеровку печи (например, в результате вспенивания массы или разрушения тигля), нужно немедленно выключить печь, открыть дверцу и после того как она остынет, тщательно выскрести стекло.

При изготовлении борных стекол вместо борного ангидрида можно брать эквивалентное количество борной кислоты, однако она вызывает сильное вспенивание массы. Поэтому тигель следует наполнять не более чем на $\frac{1}{10}$ часть объема.

9.9. ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАТОВ

Метасиликат натрия

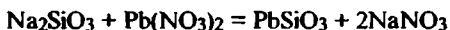


В алундовом тигле смешивают 10,6 масс. ч. свежeproкаленной соды и 6 масс. ч. чистого кварцевого песка и смесь сплавляют в электропечи при 1150° С.

Метасиликат натрия получается в виде прозрачной стекловидной массы. В воде даже порошкообразный метасиликат натрия растворяется очень медленно, при этом раствор мутнеет вследствие образования гидратированной кремниевой кислоты.

Метасиликат натрия — бесцветные орторомбические кристаллы с параметрами решетки $a = 1,043$ нм, $b = 0,602$ нм, $c = 0,481$ нм. Плотность $d = 2,68$ г/см³, $T_{\text{пл}} = 1088^\circ \text{С}$.

Метасиликат свинца(II)



Готовят 0,2%-й раствор силиката натрия, к которому при перемешивании приливают отдельными порциями 0,5%-й раствор нитрата свинца(II). Окончание реакции узнают по прекращению выделения осадка. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды и высушивают при 60—80° С.

Метасиликат свинца можно получить и при сплавлении PbO с диоксидом кремния: $\text{PbO} + \text{SiO}_2 = \text{PbSiO}_3$. Однако более чистым продуктом получается из водных растворов (см. выше).

Метасиликат свинца(II) — бесцветные моноклинные кристаллы; $d = 6,49$ г/см³, $T_{\text{пл}} = 766^\circ \text{С}$.

9.10. ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ СОЛЕЙ

Антимонилтартрат калия

(рвотный камень)

Смесь 10 г Sb_2O_3 , 12 г гидротартрата калия $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и 80 г воды кипятят в колбе с обратным холодильником в течение 3—4 ч. Оксид сурьмы(III) при этом постепенно растворяется, но если Sb_2O_3 был предварительно прокален, то реакция идет настолько медленно, что продукт получить не удастся. Поэтому лучше применять свежесозаженный Sb_2O_3 , высушенный при 60—70° С непосредственно перед опытом.

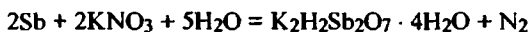
После растворения большей части Sb_2O_3 раствор упаривают до $1/4$ первоначального объема, фильтруют еще горячим и оставляют кристаллизоваться (на сутки и более). Выпавшие бесцветные блестящие

кристаллы антимонитартрата калия отсасывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством холодной воды.

Гидрат $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot H_2O$ — бесцветные кристаллы.

Соль на воздухе постепенно выветривается. Хранить ее нужно в закрытой посуде.

Дигидропирантимонат калия



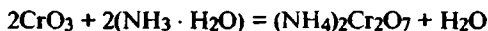
Смесь 1 масс. ч. порошкообразной сурьмы и 5 масс. ч. нитрата калия растирают в фарфоровой ступке и высушивают при 105—110° С. Затем смесь переносят в тигель, наполнив его реакционной массой на $\frac{2}{3}$ объема, и сплавляют при 700—800° С. При реакции происходят небольшие вспышки окисляющейся сурьмы и вспучивание смеси.

Образовавшийся расплав выдерживают при 700—800° С в течение 2 ч. Когда продукт остынет, его переносят в стакан, заливают водой (на каждые 30 г расплава берут 200 мл воды) и оставляют стоять сутки. Затем раствор сливают в другой стакан, а оставшуюся нерастворенную массу разминают и присоединяют к раствору. После энергичного взбалтывания смесь отстаивают в течение 4 ч и осадок несколько раз промывают декантацией до нейтральной (лакмус) реакции в промывных водах.

Осадок переносят на плотный фильтр, отсасывают и высушивают при 100° С.

Дигидропирантимонат калия — белый мелкокристаллический порошок.

Дихромат аммония



В конической колбе растворяют 15 г Cr_2O_3 в 20 мл воды. Колбу охлаждают проточной водой и в раствор постепенно при непрерывном перемешивании и охлаждении приливают из капельной воронки 10—15%-й раствор аммиака (стехиометрическое количество). Конец капельной воронки опускают непосредственно в раствор, остатки аммиака в ней смывают в колбу водой.

К раствору полученного при этом дихромата аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$ приливают около 0,4—0,5 мл водного насыщенного раствора гидроксида бария для осаждения сульфат-ионов, часто присутствующих в небольшом количестве в товарном Cr_2O_3 . После этого раствор кипятят в течение 15—20 мин. Остывший раствор фильтруют через плотный бумажный фильтр и упаривают на водяной бане до появления на поверхности раствора и у стенки чашки кристалликов дихромата аммония. Раствор охлаждают, выпавшие оранжевые кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством воды, высушивают в сушильном шкафу при 50° С или в вакуум-эксикаторе.

Дихромат аммония — оранжево-красные моноклинные кристаллы.
 $T_{\text{разл}} \approx 180^\circ \text{C}$, $d = 2,15 \text{ г/см}^3$. ПДК = 0,01 мг/м³ в пересчете на CrO₃.

Висмутат натрия



Смешивают 2 масс. ч. оксида висмута(III) с 1 масс. ч. пероксида натрия. Смесь помещают в фарфоровый тигель, закрывают крышкой и нагревают сначала до 350, а затем — до 600° С. Расплав измельчают в ступке и хранят в закрытой склянке.

Более чистым продукт получается из водных растворов. Взбалтывают 17 г оксида висмута(III) в 150 мл воды и к горячему раствору приливают при взбалтывании отдельными порциями 30 г брома (под тягой!). Осадок отфильтровывают, промывают 40%-м NaOH, взбалтывают с 300 мл воды до перехода коричневой окраски суспензии в желтую. Опять отфильтровывают, вносят в 150 мл 53%-го раствора NaOH, кипятят 30 мин в колбе с обратным холодильником и снова отфильтровывают. Затем осадок вносят в 300 мл воды, взбалтывают, отфильтровывают и промывают холодной водой. Сушат висмутат натрия на фильтровальной бумаге или на обожженных глиняных пластинках.

В зависимости от степени высушивания соль содержит переменное количество кристаллизационной воды (от 5 до 3,5 молекулы на одну молекулу соли).

Висмутат натрия NaBiO₃ — желтые игольчатые кристаллы.

ГЛАВА 10

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Молекулы сложного состава, в которых можно выделить центральный атом (комплексообразователь) и непосредственно связанные с ним лиганды, принято называть комплексными (координационными) соединениями.

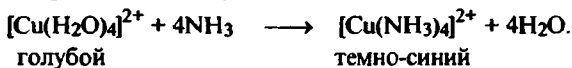
10.1. ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Последние достижения в области химии комплексных соединений позволили сформулировать набор правил и принципов, позволяющих проводить целенаправленно синтез и оптимизировать условия выпол-

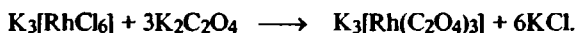
нения такого эксперимента. Рассмотрим наиболее общие принципы и методы.

10.1.1. Реакции замещения лиганда во внутренней сфере комплексного иона в водных растворах

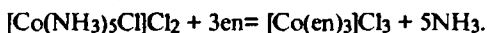
Это самый распространенный метод получения комплексных соединений, основанный на замещении одного лиганда другим. Например, при замещении молекул воды в тетрааквакомплексах меди(II) аммиаком получают тетрааммиакаты указанного металла:



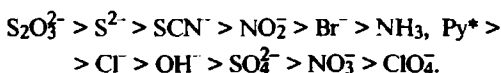
Реакции замещения обычно идут медленно, поэтому часто приходится ужесточать условия получения. Так, чтобы получить триоксалат родия, раствор гексахлорида этого металла с избытком оксалата калия следует нагревать в течение 2—3 ч примерно при 100° С:



Нагревание необходимо и при получении этилендиамидных (en) комплексов кобальта(III):



Расположив лиганды в порядке увеличения $\Delta G_p = -RT \ln K_p$ (где K_p — константа реакции образования комплекса), получим ряд активности реакции вытеснения лигандов, в котором каждый предыдущий лиганд вытесняет последующий. Такие ряды — разные для каждого иона-комплексобразователя. Например, для Pt^{2+} и Pt^{4+} ряд активности лигандов имеет вид



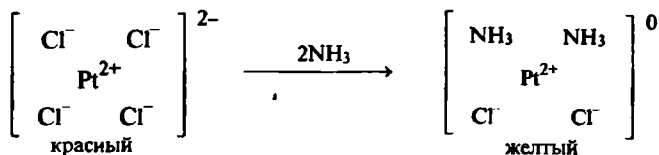
При вытеснении лигандов необходимо создавать избыток реагента.

Систематическое исследование процессов замещения лигандов в комплексе показало, что в зависимости от порядка прибавления различных лигандов можно получить комплексы разной изомерии (*транс*- и *цис*-изомеры).

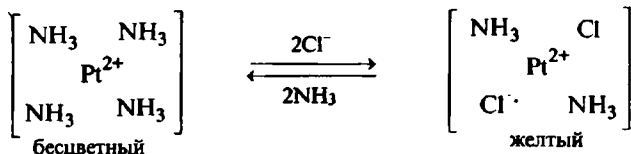
Например, если прибавлять амины к комплексным соединениям типа $[\text{PtX}_4]^{2-}$ (где X = Cl, Br, I, SCN, CN, NO₂), образуются *цис*-изомеры (правило Пейроне).

цис-Изомеры дихлородиамминплатины(II) получают, в частности, при действии аммиака на тетрахлорид платины(II):

* Py — пиридин.



Если галогеноводороды прибавлять к аммиакатам, образуются, наоборот, *транс*-изомеры (правило Йергенсена). Так, при замещении аминных групп в комплексных соединениях платины(II) хлорид-ионами образуются *транс*-комплексы:



10.1.2. Реакции ионного обмена для получения нерастворимых комплексных соединений

В аналитической химии накоплен большой опыт осаждения катионов и анионов соответствующими комплексными ионами. Рассмотрим некоторые примеры и закономерности осаждения ионов, т. е. образования нерастворимых комплексов.

В табл. 10.1 приведены примеры реакций получения нерастворимых комплексных соединений.

Очень часто, когда в процессе синтеза возникают комплексные ионы, являющиеся катионами или анионами, производными от одного и того же иона металла, они взаимно осаждаются.

Если проанализировать данные табл. 10.1, то окажется, что комплекс осаждается в том случае, когда комплексный ион и ион-осадитель имеют близкие радиусы.

Кроме того, растворимость осаждаемого комплексного соединения будет тем выше, чем больше заряды ионов.

Эти закономерности подтверждаются теоретическим рассмотрением причин, приводящих к изменению растворимости комплексных соединений.

Поскольку растворимость определяется величиной $\Delta G_{\text{раств}}^{\circ} = \Delta G_{\text{гидр}}^{\circ} - \Delta G_{\text{реш}}^{\circ}$, осаждение ионных соединений из водного раствора легче всего осуществляется при комбинациях маленький катион—маленький анион и крупный катион—крупный анион. В первом случае наблюдается большая энергия кристаллической решетки, во втором—малая энергия гидратации.

Для осаждения комплексных соединений требуется, чтобы энергия решетки была больше, чем энергия гидратации. Таким образом, ком-

Таблица 10.1. Условия осаждения комплексных соединений

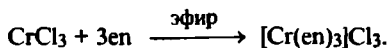
Осаждаемый ион	Ион-осадитель	Условия осаждения
$[\text{GeCl}_6]^{2-}$	Cs^+ , Rb^+ , M_4N^+	HCl и спирт
$[\text{MoOCl}_5]^{2-}$	Cs^+ , Rb^+ , MeNH_3^+	MoCl_5 в HCl (конц.)
$[\text{TiF}_6]^{2-}$	Катионы пиридина, морфолина, пиперазина	$\text{TiF}_4 + \text{HF}$ в ацетоне
$[\text{Co}(\text{SeCN})_4]^{2-}$	Et_3NH^+ Et_2NH_2^+ Et_4N^+	CoCl_2 в спиртовом растворе KSeCN
$[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]^{6-}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
$[\text{InCl}_5]^{2-}$	NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+	Раствор солей лантана с добавками пиридина, хинолина, пиперидина, никотиновой и бетаиновой кислот
$[\text{LnA}_6]^{3+}$	$[\text{Cr}(\text{SCN})_6]^{3-}$ $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$	
$[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$	Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+	
$[\text{U}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$	Катионы пиперидина, хинолина 2-аминопиридина, 2,2-дипиридина	$[\text{HNO}_3]$ и $[\text{KNO}_3] > 3M$
$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	Ba^{2+} , Ca^{2+}	$[\text{NaOH}] > 4M$

плексные ионы, которые имеют крупные размеры, легче всего осаждаются из водного раствора большими противоионами.

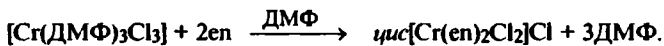
10.1.3. Реакции присоединения и замещения в неводных средах

Если лиганды нерастворимы в воде, для синтеза комплексов используют неводные среды (эфир, спирт, диметилформамид и другие органические растворители).

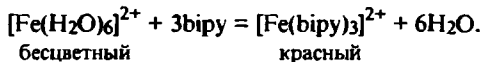
Так, при получении аминных комплексов хрома(III) применяют, в частности, эфирно-спиртовые растворы аминов, которые смешивают с безводными солями хрома, приготовленными в том же растворителе:



В водных растворах аминные комплексы хрома(III) не образуются. Некоторые *цис*-аминные комплексы хрома(III) получают при использовании в качестве растворителя диметилформамида (ДМФ):

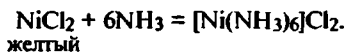


Иногда синтез ведут в смешанной водно-неводной среде. Так, для получения комплексов железа(II) с *o*-фенантролином или дипиридилом (*bipy*) их спиртовой раствор добавляют к водному раствору солей указанного металла:



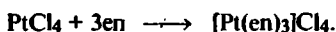
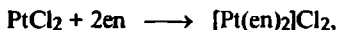
От примесей маточного раствора выделяющиеся осадки чаще всего отмывают не водой, а спирто-эфирной смесью. Это позволяет уменьшить потери при промывании и быстро высушить осадок.

Для синтеза комплексов можно использовать безводные соли и жидкий лиганд, взятый в избытке. Метод применим для синтеза аммиакатов и аминов металлов и основан на том, что жидкий аммиак добавляется к соли и проводится затем последующее выпаривание этого неводного растворителя при невысоких температурах ($< 100^\circ \text{C}$). Таким способом получают фиолетовые кристаллы гексааммиаката никеля(II):



Жидкий аммиак используют для того, чтобы избежать осаждения гидроксидов.

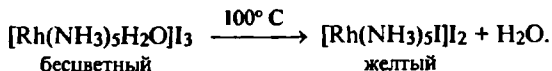
Аналогично можно получать комплексы с этилендиамином:



10.1.4. Термическая диссоциация твердых комплексов

Обнаружено, что при нагревании твердых комплексов из внутренней координационной сферы часто удаляются вода или другие лиганды.

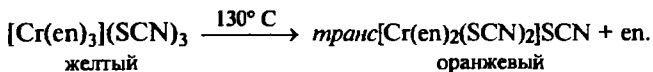
На этом принципе основано получение галогеноамминных комплексов:



При нагревании комплекса дихлоротетраамминплатины(IV) происходит удаление аммиака:



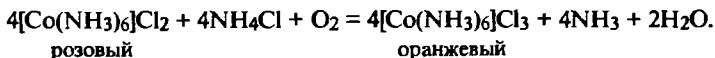
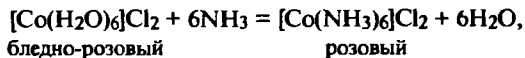
Термическое разложение — наилучший метод получения *транс*- $[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{SCN})_2]\text{SCN}$; основан на удалении этилендиамина из твердого $[\text{Cr}(\text{en})_3](\text{SCN})_3$ при небольшой добавке роданида аммония (NH_4SCN):



цис-Изомер $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ получается при нагревании $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ до 250°C .

10.1.5. Реакция окисления — восстановления при комплексообразовании

Получение многих комплексов часто сопровождается реакцией окисления — восстановления. Так, исходным реагентом для приготовления сотен комплексов кобальта(III) всегда служит соответствующая соль двухвалентного металла. Синтез соединений кобальта(III) осуществляется через быстроидущие реакции между Co^{II} и лигандами с образованием комплекса Co^{II} , который затем окисляется в соответствующий комплекс Co^{III} кислородом воздуха:



Процесс обычно идет медленно, для ускорения необходимо применять катализаторы, в описанном случае, например, древесный уголь.

10.1.6. Методы выделения и осаждения комплексных соединений из растворов

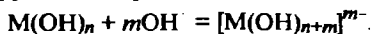
Для выделения из растворов комплексных соединений используют приемы, аналогичные описанным в разд. 9.2.2 при выделении солей:

1. Выпаривание растворителей или охлаждение концентрированной реакционной смеси в бане со льдом и солью ($\sim -20^\circ \text{C}$).
2. Добавление неводного растворителя, смешивающегося с водой, но не растворяющего комплекс.

10.2. ГИДРОКСОКОМПЛЕКСЫ

10.2.1. Общая методика

Гидрохсокомплекс получают при взаимодействии сильных оснований с амфотерными и другими гидроксидами:



Гидрохсокомплексы, образованные типичными амфотерными гидроксидами (например, гидроксидами Al, Cr, Sn, Pb, Zn), получают при действии на них щелочи в небольшом избытке. Гидроксида Cu, Fe,

Mn, Co и некоторые другие, проявляющие слабые основные свойства, образуют гидроксокомплексы только в присутствии значительного избытка концентрированной щелочи.

Гидроксокомплексы щелочных и некоторых щелочноземельных металлов, например $K_m[M^{n+}(OH)_{n+m}]$, хорошо растворимы, и выделить их из растворов очень трудно, особенно из сильнощелочных. В нейтральных, разбавленных и очень слабощелочных растворах гидроксокомплексы гидролизуются. Осаждение их из щелочного раствора путем добавления какого-либо органического растворителя, например спирта, малоэффективно, так как обычно в этих условиях гидроксокомплексы также подвергаются частичному гидролитическому расщеплению.

Чаще всего нестойкие гидроксокомплексы выделяют путем концентрации их щелочных растворов при нагревании с последующим охлаждением. Выпавшие кристаллы быстро отфильтровывают от щелочного маточного раствора. Как правило, отмыть щелочь от комплекса без разложения продукта не удается.

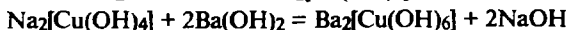
Многие гидроксокомплексы щелочноземельных металлов плохо растворимы в воде и в щелочных растворах, поэтому их удобнее получать обменной реакцией между растворимым гидроксокомплексом щелочного и простой солью щелочноземельного металла, гидроксокомплекс которого хотя бы получить.

Ввиду того что подавляющее большинство гидроксокомплексов при действии карбонатов щелочных металлов, часто присутствующих в щелочах, разлагается с образованием карбонатов, для работы нужно использовать очень чистые щелочи.

Отфильтрованный комплекс сушат на пористых пластинках из обожженной глины*. Продукт раскладывают по пластинке тонким слоем. Избыточная щелочь постепенно впитывается глиной. Высушивать их нужно в эксикаторе над серной кислотой, так как на воздухе они поглощают диоксид углерода.

10.2.2. Получение индивидуальных комплексов

Гексагидроксокупрат(II) бария



В конической колбе смешивают 100 мл 50%-го NaOH, охлажденного до 5° С, с 2,5 г бромида меди(II), растворенной в 25 мл воды. Смесь нагревают до 70° С и отфильтровывают от небольшого количества оксида меди через воронку с пористой стеклянной пластинкой. Фильтрат нагревают в колбе с обратным холодильником до 130° С и добав-

* Глину формируют в виде пластинок толщиной 1—2 см, которые затем высушивают и обжигают при 1000—1100° С. После промывки и высушивания их можно использовать многократно.

ляют через складчатый фильтр горячий раствор 15 г гидроксида бария [в расчете на $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$] в 15 мл воды. В это время раствор нужно осторожно взбалтывать. Выпавший осадок $\text{Ba}_2[\text{Cu}(\text{OH})_6]$ быстро отфильтровывают. Осадок смывают с фильтра в коническую колбу, используя для этого охлажденный до минус 5—10° С метанол (50 мл), взбалтывают и снова отфильтровывают, а затем промывают безводным ацетоном и эфиром. Для удаления эфира продукт помещают в вакуум-эксикатор.

Гексагидроксокупрат бария — светло-синий порошок, от действия воды разлагается. Решетка моноклинная: $a = 0,603$ нм, $b = 0,644$ нм, $c = 1,012$ нм, $\beta = 124,3^\circ$; структура состоит из искаженных октаэдров $\text{Cu}(\text{OH})_6^{4-}$.

Тригидроксоцинкат(II) натрия

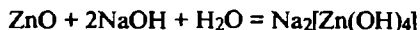


Кипятят 12 г оксида цинка с 50 мл 50%-го раствора NaOH. Горячий раствор фильтруют, охлаждают до 10—15° С и оставляют кристаллизоваться. Тригидроксоцинкат натрия легко образует пересыщенные растворы. Кристаллизацию можно ускорить, добавив в раствор затравку. Для приготовления затравки растворяют при нагревании несколько крупинок NaOH в 2—3 мл раствора цинката, а затем раствор охлаждают. Выделившиеся при этом кристаллы используются в качестве затравки.

Осадок $\text{Na}[\text{Zn}(\text{OH})_3]$, выделившийся после внесения затравки, отфильтровывают на фильтре с пористой стеклянной пластинкой, промывают 50%-м раствором гидроксида натрия, затем небольшим количеством метанола или этанола и наконец ацетоном. Высушивают продукт в вакуум-эксикаторе.

Тригидроксоцинкат натрия — бесцветный кристаллический порошок с тетрагональной структурой $a = 1,085$ нм, $c = 0,535$ нм; от действия воды гидролизуется. Хранить его нужно в запаянной ампуле.

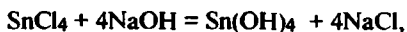
Тетрагидроксоцинкат(II) натрия



Готовят раствор 19,5 г NaOH в 14 мл воды и в нем при кипячении растворяют 5,6 г оксида цинка. Горячий раствор фильтруют и охлаждают. Выделяющиеся кристаллы $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ отсасывают на воронке с пористым стеклянным фильтром, промывают 50%-м раствором NaOH и высушивают на пористой глиняной пластинке.

Тетрагидроксоцинкат натрия — бесцветный кристаллический порошок. От действия воды он подвергается частичному гидролизу. Продукт нужно хранить в запаянной ампуле. В ИК-спектре наблюдаются 3 частоты поглощения: 570, 470, 300 cm^{-1} .

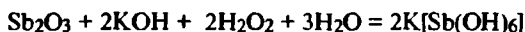
Гексагидроксостаннат(IV) натрия



В конической колбе к 5—6 мл хлорида олова(IV) прибавляют 40—50 мл 5—8%-й HCl. Раствор нейтрализуют едким натром по метиловому оранжевому. Выпавший осадок оловянной кислоты отфильтровывают, промывают водой и переносят шпателем в фарфоровую чашку или в стакан. К осадку добавляют небольшими порциями концентрированный раствор NaOH, нагретый до 100° С. После растворения оловянной кислоты из раствора начинает кристаллизоваться продукт состава $\text{Na}_2[\text{Sn(OH)}_6]$. Через некоторое время его быстро отфильтровывают на воронке с пористым стеклянным фильтром, промывают 25—30%-м раствором NaOH, а затем спиртом, эфиром и сушат.

Гексагидроксостаннат натрия — бесцветный кристаллический порошок с ромбоэдрической структурой кристалла типа CdI_2 : $a = 0,584$ нм, $\alpha = 61,2^\circ$. Растворим в воде, под действием CO_2 легко разлагается. Хранить его нужно в запаянной ампуле. Идентифицируют по ИК-полосе 898 см^{-1} .

Гексагидроксостибат(V) калия



К смеси 6,2 г оксида сурьмы(III) и 4,6 г KOH прибавляют 5—6 мл воды. После растворения гидроксида калия смесь нагревают до 60° С и добавляют к ней небольшими порциями в течение 20—30 мин раствор 4 мл пергидроля в 40 мл воды, поддерживая указанную температуру. Смесь нагревают еще некоторое время на водяной бане, фильтруют и к фильтрату добавляют 40 мл метанола, который осаждает комплекс в виде вязкой массы. Через 12 ч маточный раствор сливают, осадок промывают декантацией 50%-м этанолом, высушивают при 50—60° С и измельчают.

Гексагидроксостибат(V) калия получается в виде хрупкой стекло-видной массы.

10.3. АММИННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНЫ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II)

10.3.1. Общая методика

Все растворимые соединения Pt и Pd практически являются комплексными. Исходными веществами для получения различных соединений двухвалентных платины и палладия обычно служат хлороплатинаты калия и аммония $\text{M}_2[\text{PtCl}_4]$. Замещение хлорид-ионов внутренней сферы на аммиак (или амины) идет ступенчато, и степень замещения определяется как концентрацией аммиака, так и длительностью воздействия. При длительном воздействии концентрированного аммиака по-

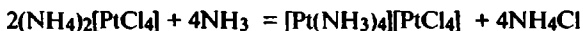
лучаются тетрааммины. Для получения частично замещенных аминов применяют более мягкие условия, часто воздействуют на соль рассчитанным количеством аммиака.

Как известно, при замещении хлорид-ионов на аммиак (или амин) в хлороплатинатах всегда образуются *цис*-соединения. *транс*-Соединения получают или путем термического разложения тетраамминов, или путем воздействия на тетрааммины кислотами. Большое значение для выбора способа получения того или иного изомера имеет ряд *транс*-влияния, предложенный И. И. Черняевым: $\text{CO} \approx \text{CN} \approx \text{C}_2\text{H}_4 > \text{R}_2\text{S} > > \text{NO}_2^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{OH}^- > \text{RNH}_2 > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O}$.

Ряд *транс*-влияния свидетельствует о прочности связи с центральным атомом лиганда, расположенного в *транс*-положении к рассматриваемому.

10.3.2. Получение индивидуальных комплексов

Тетрахлороплатинат(II) тетраамминплатины(II) (соль Мангуса)



Готовят 7—10%-й раствор хлороплатината аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$. К половине раствора приливают двойное количество (по объему) концентрированного раствора аммиака и раствор вместе с выпавшими солями кипятят до образования прозрачного раствора.

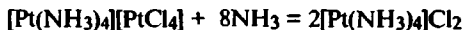
Время от времени в реакционную смесь добавляют небольшие порции аммиака. Затем раствор выпаривают почти до первоначального объема и приливают к нему оставшуюся половину раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$. Осадок отсасывают, промывают водой, спиртом и высушивают на воздухе.

Этот комплекс можно также получить при приливании $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$ к раствору $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ до прекращения выделения осадка.

Тетрахлороплатинат(II) тетраамминплатины(II) — мелкокристаллический порошок темно-зеленого цвета, плохо растворимый в воде, спирте и хлороводородной кислоте.

Хлорид тетраамминплатины(II)

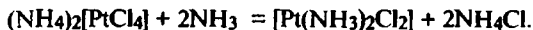
(хлорид первого основания Рейзе)



В коническую колбу помещают 2—3 г $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$ и заливают 40—50 мл раствора аммиака. Смесь кипятят до растворения соли, приливая небольшое количество раствора аммиака. Затем прозрачный раствор выпаривают до появления первых кристаллов соли, охлаждают

ют, отсасывают осадок и, промыв его спиртом, высушивают. Соль можно также осадить из концентрированного раствора спиртом.

По другому методу к концентрированному раствору $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4]$ приливают при взбалтывании 2—3 объема концентрированного раствора аммиака:



Осадок, состоящий в основном из *цис*-дихлородиаминоплатины(II), отсасывают и основательно промывают водой, слегка подкисленной HCl , до полного удаления хлорида аммония. Затем к осадку приливают концентрированный аммиак отдельными порциями, переносят взвесь в чашку и нагревают до кипения. При этом осадок постепенно растворяется. Раствор отфильтровывают от нерастворившегося осадка и выпаривают до появления первых кристаллов. Затем поступают, как описано выше.

Из насыщенных растворов выпадает кристаллогидрат, почти соответствующий моногидрату. Его состав при изменении влажности окружающего воздуха почти не меняется. Только при низкой влажности происходит частичное обезвоживание. Интересно отметить, что при удалении воды разрушения кристаллической решетки не наблюдается.

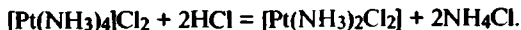
Хлорид тетраамминплатины(II) — бесцветные кристаллы с тетрагональной структурой, $d = 2,74 \text{ г/см}^3$. В ИК-спектрах наблюдается отчетливая полоса поглощения 511 см^{-1} .

транс-Дихлородиаминоплатина(II)

(хлорид второго основания Рейзе)

Хлорид тетраамминплатины(II) [2 г] нагревают при 250°C до прекращения выделения аммиака. При повышении температуры происходит разложение продукта, которое заканчивается около 340°C .

По другому методу готовят концентрированный раствор $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, к которому приливают трех-четырекратный избыток HCl . Раствор нагревают 2—3 ч при 100°C до прекращения выпадения осадка:

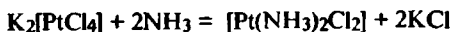


Осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают при $60\text{—}70^\circ \text{C}$.

транс-Дихлородиаминоплатина(II) получается в виде бесцветного мелкокристаллического порошка; в воде плохо растворим.

цис-Дихлородиаминоплатина(II)

(соль Пейроне)



Готовят теплый раствор 4,1 г $K_2[PtCl_4]$ и 2,7 г NH_4Cl в 20 мл воды и при взбалтывании к нему прибавляют 5,4 мл 3,75 н. раствора аммиака. Реакционную смесь оставляют стоять двое суток при комнатной температуре, а затем сутки при $0^\circ C$. Выпавший желтый осадок отсасывают, промывают небольшими порциями воды, затем спиртом и сушат на воздухе.

По другому методу к насыщенному раствору $(NH_3)_2[PtCl_4]$ при взбалтывании приливают небольшими порциями 18%-й раствор аммиака из расчета 2,25 моль NH_3 на 1 моль соли. Через 2 ч выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшими порциями ледяной воды, затем спиртом и высушивают на воздухе.

В большинстве случаев соль содержит небольшое количество $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$.

Для очистки соль перекристаллизовывают из горячей воды.

цис- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — кристаллическое вещество ярко-желтого цвета.

Хлорид тетра(гидроксиламин)платины(II)

(основание Александра)



Готовят 10—12%-й раствор из 4 г $K_2[PtCl_4]$ и насыщенный раствор из 3,5 г гидрохлорида гидроксиламина и затем их сливают.

После взбалтывания в течение нескольких минут к раствору при перемешивании прибавляют небольшими порциями 2—3%-й раствор $NaOH$ до прекращения выпадения осадка.

Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр, промывают холодной водой до удаления хлорида натрия, затем спиртом и сушат на воздухе.

Хлорид тетра(гидроксиламин)платины(II) — белый мелкокристаллический порошок.

Хлорид цис-дихлородигидразинийплатины(II)



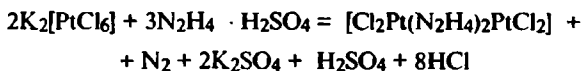
Можно получить при взаимодействии $K_2[PtCl_6]$ с гидрохлоридом гидразина, но более удобно — при взаимодействии $(NH_4)_2[PtCl_6]$ с гидрохлоридом гидразина.

Для этого 2 г $(NH_4)_2[PtCl_6]$ взбалтывают в 18—20 мл воды и при перемешивании небольшими порциями вносят 2,4 г гидрохлорида гидразина. Смесь время от времени взбалтывают и после перехода большей части $(NH_4)_2[PtCl_6]$ в раствор подогревают, а затем выпаривают примерно до половины объема. Осадок, выпадающий после охлажде-

ния, отфильтровывают, промывают разбавленной HCl (1:5) и высушивают при 30—40° С.

цис-[Pt(N₂H₅)₂Cl₂]Cl₂ — кристаллический порошок соломенно-желтого цвета. При нагревании разлагается со вспышкой.

Ди(μ-гидразин)бис(дихлороплатина)



Получают в небольших количествах при конденсации двух молекул гидрохлорида *цис*-дихлородигидразинийплатины(II) в разбавленном растворе, из которого мостиковый двухъядерный комплекс выпадает в осадок с отщеплением двух молекул гидрохлорида гидразина.

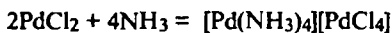
Более удобно его получать взаимодействием гексахлороплатината(IV) калия с сульфатом гидразина.

В 30 мл воды взбалтывают 2 г K₂[PtCl₆] и прибавляют отдельными порциями при перемешивании 1,35 г сульфата гидразина. При этом осадок постепенно исчезает, а затем из раствора начинает постепенно выпадать аморфный осадок. Его отфильтровывают, промывают водой и высушивают при 30—40° С.

Комплекс [Cl₂Pt(N₂H₄)₂PtCl₂] — аморфный порошок светло-желтого цвета. При нагревании разлагается со вспышкой.

Тетрахлоропалладат(II) тетраамминпалладия(II)

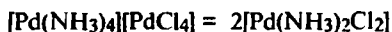
(соль Вокелера)



К холодному разбавленному раствору хлорида палладия прибавляют небольшой избыток аммиака (до слабого запаха). Выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды, спиртом и высушивают на воздухе.

Комплекс имеет темно-красный цвет, почти нерастворим в воде.

транс-Дихлородиамминпалладий(II)



Кипятят 2—3 г [Pd(NH₃)₄] [PdCl₄] с 40—50 мл воды. При этом соль растворяется и образуется *транс*-дихлородиамминпалладий(II).

Дихлородиамминпалладий(II) — желтые тетрагональные кристаллы, плохо растворимые в воде. Плотность $d = 2,5 \text{ г/см}^3$.

10.4. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КОБАЛЬТА

10.4.1. Общая методика

Кобальт является весьма сильным комплексообразователем: иногда комплексные ионы образуются уже в концентрированных растворах его простых солей; при разбавлении раствора происходит распад таких ионов. Например, хлорид кобальта в растворе хлороводородной кислоты образует ион $[\text{CoCl}_4]^{2-}$; раствор окрашивается в синий цвет. При разбавлении цвет раствора изменяется на розовый.

Кобальт в комплексных соединениях проявляет степень окисления, равную двум и трем. Однако комплексные соединения двухвалентного кобальта очень нестойки и легко окисляются с образованием соединений трехвалентного кобальта. Окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{Co}^{2+} \rightleftharpoons \text{Co}^{3+}$ для комплексных соединений равен приблизительно +0,83 В, в то время как для ионных соединений кобальта окислительно-восстановительный потенциал этой системы равен +1,84 В.

На практике типичные комплексные соединения двухвалентного кобальта получают в отсутствие окислителей, в том числе и кислорода воздуха. Исключением являются методы получения некоторых нерастворимых соединений и соединений, имеющих во внутренней сфере молекулы веществ, являющихся сильными восстановителями (например, гидразина). Все эти соединения получают при взаимодействии солей двухвалентного кобальта с соответствующими веществами в растворе (в воде или в органических растворителях).

Аммиакаты двухвалентного кобальта образуются при непосредственном взаимодействии сухого аммиака с твердыми солями при слабом нагревании; в водных растворах аммиакаты быстро окисляются.

Комплексные соединения двухвалентного кобальта с лигандами-окислителями, например NO_2^- , ClO_3^- , очень нестойки. Единственным стойким соединением, известным в настоящее время, является $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)\text{X}_2]$, например $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{NO}_3)_2]$.

Из комплексных соединений двухвалентного кобальта устойчивы по отношению к окислению кислородом воздуха двойные соли, например $2\text{NaCl} \cdot \text{CoCl}_2$, являющийся, как выяснено, ацидокомплексом $\text{Na}_2[\text{CoCl}_4]$. Их получение несложно и сводится к реакциям присоединения различных солей к солям кобальта. Применение нашли три метода: 1) совместная кристаллизация солей; 2) нагревание смеси солей в токе галогеноводорода до расплавления этих солей; 3) совместное нагревание солей кобальта с солями галогеноводородных кислот.

Последний метод применяют для получения фторидов, например $\text{K}[\text{CoF}_3]$. В водных растворах полученные ацидокомплексы в значительной степени диссоциируют на исходные компоненты.

Для получения комплексных соединений трехвалентного кобальта существует один метод — окисление простых солей двухвалентного кобальта различными окислителями (кислородом воздуха, пероксидом водорода, перманганатом калия и др.) в щелочных и нейтральных растворах. Реакцию окисления проводят в определенной среде, от состава которой зависит состав получаемого комплексного соединения. Для окисления двухвалентного кобальта кислородом воздуха применяют простейший прибор для просасывания воздуха через раствор.

Наиболее полно изучены реакции получения аммиакоатов (амминов) трехвалентного кобальта. Легче всего вступают во внутреннюю сферу первые две молекулы аммиака; это наблюдается уже при сравнительно небольшой концентрации аммиака в реакционной среде. Увеличение содержания аммиака приводит к образованию три- и тетраамминов, а при большом избытке — к образованию пентааммина. Гексааммины получают с трудом, обычно при действии аммиака под давлением или в присутствии катализаторов, например активированного угля. Органические амины, особенно этилендиамин, образуют более прочные связи с кобальтом, и поэтому их внедрение во внутреннюю сферу осуществляется сравнительно легко. Этилендиамин уже при его небольшом избытке в растворе дает продукт полного замещения — триэтилендиаминкобальт; его значительная устойчивость объясняется стабилизирующим влиянием циклических группировок.

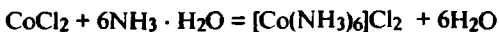
Из полученных таким образом аммиакоатов трехвалентного кобальта можно получить другие комплексные соединения по обменной реакции. Наиболее прочно связываются с кобальтом группы CN^- , NO_2^- , затем Br^- , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- . Нитратная группа, следовательно, неспособна вытеснять другие лиганды, и для ее введения в готовый комплекс используют обменную реакцию нитрита серебра с хлором, связанным с центральным ионом.

Замещение ионов внешней сферы другими ионами производится по обычным обменным реакциям, которыми пользуются для получения простых солей; например, нитратные комплексы можно получить из сульфатных, действуя на растворы нитратом бария.

Для трехвалентного кобальта известно большое число гексацидосоединений с формулой $\text{Me}_3[\text{CoX}_6]$ — цианидных, оксалатных и др. Для получения таких комплексных соединений готовят раствор простой соли двухвалентного кобальта и соответствующей соли другого металла, а затем окисляют кобальт до трехвалентного состояния.

10.4.2. Получение индивидуальных комплексов

Хлорид гексаамминкобальта(II)



Отвешенное количество гексагидрата хлорида кобальта(II) растворяют в таком же количестве воды, раствор кипятят до удаления кислорода воздуха и прибавляют при взбалтывании концентрированный раствор аммиака. Вначале выпадает осадок гидроксида, который должен в избытке аммиака раствориться. Раствор быстро отфильтровывают от возможного осадка. К горячему раствору прибавляют прокипяченный спирт до помутнения и смесь охлаждают. Выделившийся осадок отфильтровывают и промывают спиртовым раствором аммиака, а затем прокипяченным спиртом. Осадок высушивают в вакууме над твердым KOH. Выход соли составляет около половины от взятого количества хлорида кобальта.

Хлорид гексаамминкобальта(II) — красные или розовые мелкие кристаллы кубической структуры, $d = 1,50 \text{ г/см}^3$. В сухом состоянии устойчив; в присутствии влаги постепенно окисляется с переходом кобальта в трехвалентное состояние.

Дихлорид хлоропентаамминкобальта(III)

(пурпуреосоль)



Растворяют 2 г карбоната кобальта* в возможно малом количестве HCl, разбавленной водой в соотношении 1:2; раствор фильтруют, а к фильтрату добавляют 25 мл концентрированного водного аммиака и раствор 5 г хлорида аммония в 25 мл воды.

Через смесь пропускают в течение 1—2 ч сильный ток воздуха для окисления. (Можно окислить и пероксидом водорода. Для этого в реакционный сосуд добавляют 3%-й раствор H_2O_2 в теоретически необходимом количестве.)

Во время окисления образуется $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.

Наряду с этим образуются и другие аммиакаты кобальта. Для их разрушения к смеси прибавляют 15 г хлорида аммония и раствор выпаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до выпадения заметного осадка. Затем к раствору добавляют небольшими порциями при непрерывном перемешивании разбавленную хлороводородную кислоту до прекращения выделения газа. Кислотный раствор нейтрализуют аммиаком и добавляют избыток его примерно в 1 мл; общий объем раствора должен составлять 40—50 мл. Раствор нагревают в течение 1 ч на водяной бане, прибавляют 30 мл концентрированной хлороводородной кислоты, нагревают еще в течение 30—40 мин до исчезновения осадка тетрааммина кобальта и охлаждают. Выделившийся при этом осадок отсасывают и промывают разбавленной хлороводородной кислотой и спиртом.

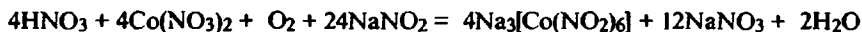
* Вместо карбоната кобальта можно брать 4 г насыщенного раствора гексагидрата хлорида кобальта, к которому прибавляют 25 мл раствора аммиака, и т. д.

Для очистки соль растворяют в 30—40 мл 2%-го раствора аммиака, раствор фильтруют и фильтрат после прибавления 30 мл концентрированной хлороводородной кислоты кипятят в течение 30—40 мин на водяной бане. После охлаждения отсасывают выделившийся осадок, промывают его разбавленной хлороводородной кислотой и спиртом и высушивают на воздухе.

Комплекс представляет собой ромбические кристаллы от темно-красного до фиолетового цвета, плохо растворимые в воде. Плотность $d = 1,82 \text{ г/см}^3$, разлагается на воздухе.

Гексанитрокобальтат(III) натрия

(комплекс Фишера)



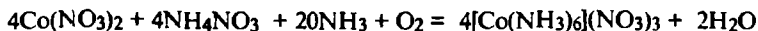
Растворяют 15 г нитрита натрия в 15 мл воды при нагревании и к остывшему до 40—50° С раствору добавляют 5 г нитрата кобальта. Затем при непрерывном помешивании приливают небольшими порциями 5 мл 50%-й уксусной кислоты, через смесь пропускают в течение получаса сильный ток воздуха, чтобы окислить двухвалентный кобальт. Если исходный нитрит натрия был загрязнен калиевой солью, то при окислении из раствора осаждается гексанитрокобальтат(III) калия желтого цвета. Отстоявшийся раствор сливают через фильтр; желтый осадок отбрасывают.

Затем к фильтрату прибавляют при непрерывном перемешивании 35 мл 96%-го спирта. При этом выпадает желтый осадок гексанитрокобальтата(III) натрия. Через 1—1,5 ч его отсасывают, промывают 2—3 раза небольшими порциями спирта, затем эфиром и высушивают на воздухе.

Для дальнейшей очистки сырой продукт перекристаллизовывают: растворяют в полуторном количестве воды, раствор фильтруют и осаждают смесью спирта с безводной уксусной кислотой (70:1). Выпавший осадок отсасывают, промывают спиртом и эфиром и высушивают.

Гексанитрокобальтат(III) натрия — желтые кубические кристаллы.

Нитрат гексаамминкобальта(III)



По другому методу 7,3 г нитрата двухвалентного кобальта растворяют в 15 мл воды, добавляют к раствору 8 г нитрата аммония, 0,2 г активированного угля и 18 мл концентрированного водного аммиака. Взятые вещества полностью не растворяются. Раствор нагревают и для

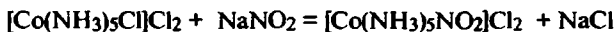
окисления через полученную смесь пропускают воздух* в течение 3—4 ч.

После этого к раствору приливают 130—150 мл воды, подкисленной азотной кислотой (среда все время должна быть слабокислотной), и нагревают на водяной бане. Затем раствор отфильтровывают от угля, приливают к фильтрату 20 мл концентрированной азотной кислоты и дают ему остыть. При этом выпадает кристаллический осадок оранжевого цвета. Его промывают на фильтре водой и спиртом и высушивают при 100° С.

Нитрат гексаамминкобальта(III) — желтые тетрагональные кристаллы, $d = 1,80 \text{ г/см}^3$.

Хлорид нитропентаамминкобальта(III)

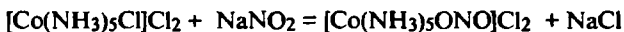
(соль Эрдмана)



Растворяют 2 г $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ в смеси 20 мл воды и 2—2,5 мл концентрированного раствора аммиака. Реакцию проводят при взбалтывании раствора и нагревают на водяной бане. Раствор фильтруют, подкисляют разбавленной HCl (использовать индикаторную бумажку) и добавляют 2,5 г нитрита натрия. Колбу нагревают до перехода образовавшегося красного осадка в раствор. Затем к раствору добавляют 25 мл концентрированной HCl. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают HCl, затем спиртом и высушивают при 60—70° С.

Хлорид нитропентаамминкобальта(III) — кристаллический порошок буро-желтого цвета.

Хлорид нитритопентаамминкобальта(III)



Растворяют 1 г $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ при взбалтывании и нагревании на водяной бане в смеси 15 мл воды и 1 мл концентрированного раствора аммиака. Раствор фильтруют и фильтрат нейтрализуют HCl (использовать индикаторную бумажку). К раствору добавляют 2,5 г нитрата натрия, потом 2 мл HCl (1:1). Реакционную смесь оставляют на несколько часов, а затем осадок отфильтровывают и промывают холодной водой и спиртом.

Хлорид нитритопентаамминкобальта представляет собой кристаллический порошок красно-коричневого цвета. При хранении через несколько недель переходит в нитропентаамминкобальт(III).

* Окисление Co^{II} можно проводить не только кислородом воздуха, но и пероксидом водорода (лучше 3%-м раствором), который добавляют после прибавления нитрата аммония. На 2 моль нитрата кобальта $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ необходимо взять 1 моль пероксида водорода. Так же можно поступать и в других случаях.

Оксалат аквапентаамминкобальта(III)



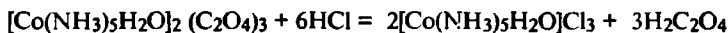
В коническую колбу помещают 5 г тонкоизмельченного $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и растворяют при перемешивании и нагревании в 75 мл воды, добавляя при этом 25 мл 10%-го водного аммиака.

Происходит растворение в слабощелочных растворах, и хлор замещается на молекулу воды.

Раствор отфильтровывают от осадка оксидов кобальта и нейтрализуют как можно точнее щавелевой кислотой. При этом из раствора выпадает осадок $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, образующийся в результате обменной реакции. Полученному раствору дают постоять, затем фильтруют и осадок сначала отмывают водой от ионов хлора, затем спиртом.

Для очистки 10 г соли растворяют на холоду в 70 мл 2%-го водного аммиака, раствор отфильтровывают и нейтрализуют щавелевой кислотой. Выпавший осадок промывают водой, спиртом и высушивают на воздухе.

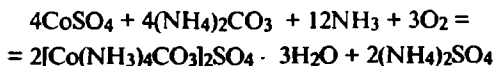
Хлорид аквапентаамминкобальта(III)



Растворяют 10 г оксалата аквапентаамминкобальта в 30 мл воды и 50 мл 1 н. HCl. Затем раствор охлаждают льдом и для осаждения $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ приливают к раствору 100 мл концентрированной HCl; осадок отсасывают, промывают разбавленной HCl, затем спиртом и высушивают на воздухе.

Хлорид аквапентаамминкобальта(III) — кирпично-красного цвета; растворим в воде.

Сульфат бис[карбонатотетраамминкобальта(III)]



Растворяют 2 г безводного карбоната кобальта в разбавленной серной кислоте. Для этого кислоту приливают небольшими порциями при перемешивании стеклянной палочкой к карбонату до прекращения выделения диоксида углерода (раствор 1). Можно исходить и непосредственно из концентрированного раствора сульфата кобальта, приготовленного из 4,5 г его гептагидрата $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

В 50 мл воды растворяют 10 г карбоната аммония и 25 г концентрированного водного аммиака (раствор 2).

Растворы 1 и 2 сливают и через смесь пропускают в течение 2 ч

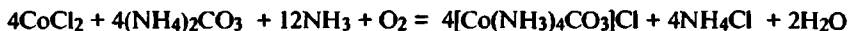
сильный ток воздуха для окисления кобальта. При этом фиолетовый цвет раствора меняется на красный.

Затем раствор упаривают в фарфоровой чашке до 30 мл, прибавляя время от времени небольшими порциями твердый карбонат аммония. Горячий раствор в случае надобности отфильтровывают от возможного осадка гидроксидов кобальта и от выпавших в осадок примесей и еще упаривают до 20 мл. Выпавшие при охлаждении раствора кристаллы отсасывают, промывают небольшим количеством смеси спирта с водой (1:1), затем чистым спиртом и высушивают.

Из маточного раствора после выпаривания его с добавлением карбоната аммония можно выделить дополнительную порцию кристаллов.

Продукт представляет собой блестящие темно-красные кристаллы.

Хлорид карбонатотетраамминкобальта (III)



Готовят так же, как и сульфат бис[карбонатотетраамминкобальта(III)], и с теми же количествами исходных веществ, но для растворения карбоната кобальта вместо серной кислоты применяют хлороводородную.

Раствор после окисления его воздухом концентрируют до 25 мл, добавляя к нему время от времени небольшие количества твердого карбоната аммония, фильтруют, разбавляют водой до 50 мл и прибавляют 2—3 объема спирта. При этом осаждаются карминово-красные кристаллы. Их отфильтровывают и промывают спиртом.

Для очистки продукт растворяют в воде и осаждают спиртом.

В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения 1593, 1265, 1030, 834, 760, 673, 430 и 395 cm^{-1} .

Хлорид диакватетраамминкобальта (III)

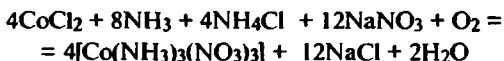


В 25 мл холодной воды растворяют 5 г хлорида карбонатотетраамминкобальта(III), приливают к раствору около 10 мл разбавленной HCl до прекращения выделения CO_2 , а затем на холоду 100 мл концентрированной HCl. При этом выпадает карминово-красный кристаллический осадок. Превращение продукта в хлорид диакватетраамминкобальта при действии хлороводородной кислотой протекает очень медленно. Даже с концентрированной HCl эта реакция идет в течение нескольких дней.

Выпавший осадок промывают декантацией концентрированной HCl, отфильтровывают, промывают на фильтре спиртом и высушивают на воздухе.

В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения 3080, 1600, 1325, 827 и 328 см⁻¹.

Тринитратотриамминкобальт(III)



Готовят отдельно два раствора: 9 г хлорида кобальта(II) в 25 мл воды (раствор 1) и 10 г хлорида аммония и 13,5 г нитрита натрия в 75 мл воды (раствор 2). Эти растворы смешивают на холоду и к смеси приливают 50 мл 20%-го водного раствора аммиака. Затем через смесь просасывают в течение 3 ч сильный ток воздуха.

Темно-коричневый раствор разливают в фарфоровые чашки и оставляют на несколько дней в эксикаторе или под тягой до испарения половины жидкости. Выпавшие кристаллы отсасывают, промывают холодной водой до полного удаления хлоридов и высушивают на воздухе.

Для очистки полученный комплекс делят на 3—4 части и каждую часть отдельно промывают на фильтре горячей водой, подкисленной уксусной кислотой; при этом тринитратотриамминкобальт переходит в раствор. Через некоторое время из фильтрата выпадают желто-бурые мелкие кристаллы. Их отсасывают, промывают спиртом и высушивают.

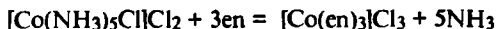
Карбонат бис[гекса(этаноламин)кобальта(III)]



Порошкообразный кобальт заливают в стеклянной или фарфоровой чашке этаноламином, наполовину разбавленным водой. Через 2—3 недели в чашке образуется темно-красный раствор. Раствор отфильтровывают от нерастворившегося кобальта и к фильтрату добавляют пропиловый спирт до выпадения осадка соли. Осадок отфильтровывают, промывают пропиловым спиртом, эфиром и высушивают при 50—60° С. Соль можно перекристаллизовать из этанола. Для этого ее растворяют в этаноле и раствор оставляют открытым для испарения спирта.

Карбонат бис[гекса(этаноламин)кобальта(III)] получается в виде темно-красных кристаллов, на воздухе устойчив.

Хлорид трис(этилендиамин)кобальта(III)



Растворяют 10 г хлорида хлоропентаамминкобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ в 80 мл воды при нагревании, добавляют 15 г этилендиамина (en=

$\text{HN}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$), смесь нагревают и немного выпаривают на водяной бане. Через 2—3 ч к темно-оранжевому охлажденному раствору прибавляют спирт до выделения кристаллического осадка. Осадок отсасывают и промывают спиртом.

Хлорид трис(этилендиамин)кобальта — темно-красный кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде.

В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения 3600, 3200, 1600, 1450, 1350, 1150, 1050 и 800 см^{-1} .

Динитро-бис(диметилглиоксим)кобальтат(III) натрия



Растворяют 2,5 г гексанитрокобальтата(III) натрия в 25 мл воды; полученный раствор настаивают с 2 г диметилглиоксима (DH_2) на водяной бане при частом перемешивании (под тягой!). После того как прекратится выделение оксидов азота, раствор нагревают 10—15 мин, а затем охлаждают.

Непрореагировавший диметилглиоксим отфильтровывают, осадок промывают холодной водой и фильтрат вместе с промывными водами упаривают до появления кристаллов. Осадок отфильтровывают и промывают небольшим количеством холодной воды. Для очистки соль $\text{Na}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ перекристаллизовывают из 95%-го спирта. Из маточного раствора можно выделить еще некоторое количество продукта.

Для получения соответствующей кислоты $\text{H}[\text{Co}(\text{DH})_2(\text{NO}_2)_2]$ к 5—10%-му раствору соли приливают HCl до прекращения выпадения осадка. Выпавшие игольчатые кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают на воздухе.

10.5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА, НИКЕЛЯ И ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ

10.5.1. Общая методика

Железо, хром, никель и другие металлы — относительно слабые комплексообразователи. Характерной особенностью комплексных соединений этих элементов является то, что при замещении во внутренней сфере одних групп другими почти совсем не образуются промежуточные соединения, принадлежащие к так называемым переходным рядам. Так, при получении аммиакатов, комплексов с аминами и других соединений, как правило, образуются продукты полного замещения. Поэтому в большинстве случаев при получении того или иного соединения не обязательно строго соблюдение стехиометрических соотношений исходных веществ. Правда, это влияет на выход продукта, но обычно не приводит к изменению его состава (как это наблюдается при

получении соединений типичных комплексобразователей, например кобальта и платины). Однако эти соединения сравнительно легко гидролизуются, и получить их в совершенно чистом виде довольно трудно. Растворение аммиакатов и аминных комплексов в воде, особенно при нагревании, обычно вызывает их постепенное разложение с выделением гидроксидов металлов и аммиака или соответствующего амина. Поэтому перекристаллизация соединений за редким исключением возможна только из растворов, содержащих избыток веществ, входящих в состав комплекса.

Многие из аммиакатов железа, никеля и других металлов малоустойчивы даже в твердом состоянии и постепенно разлагаются с отщеплением аммиака. Поэтому хранить их нужно в запаянных ампулах.

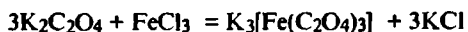
Для соединений железа, никеля и других слабых комплексобразователей более характерно образование ацидосоединений, многие из которых, особенно цианидные, довольно устойчивы. Из галогенидных комплексных соединений наиболее устойчивыми являются фторидные, например KNiF_3 , KZnF_3 , но в водных растворах они все же подвергаются заметной диссоциации. Эти соединения обычно относят к двойным солям.

Все ацидосоли этих металлов получают путем непосредственного взаимодействия компонентов в водных растворах, а галогенидные ацидосоединения, кроме того, получают сплавлением соответствующих простых солей в атмосфере галогеноводорода.

Как известно, железо в соединениях бывает главным образом в двух- и трехвалентном состоянии. Ввиду того что разница между окислительно-восстановительными потенциалами в системе простых солей и в системе комплексных солей железа невелика, образование комплексных соединений характерно как для двух-, так и для трехвалентного состояния. При этом взаимные переходы под влиянием окислителей или восстановителей осуществляются одинаково легко.

10.5.2. Получение индивидуальных комплексов

Триоксалатоферрат(III) калия



Можно получить продукт двумя способами.

1-й способ. Смешивают концентрированные растворы оксалата калия и какой-либо соли трехвалентного железа, взятые в стехиометрических количествах. Раствор для кристаллизации помещают в эксикатор над серной кислотой. Кристаллы отфильтровывают, промывают небольшим количеством холодной воды и высушивают над серной кислотой в эксикаторе. Все эти операции следует проводить в затемненном помещении или при красном свете.

2-й способ. В кипящий раствор 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.

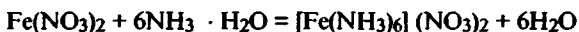
Затем полученный раствор разбавляют до 200 мл, приливают к нему избыток аммиака (до слабого запаха) и выпавший гидроксид железа отмывают 5—6 раз декантацией. После этого осадок гидроксида отфильтровывают через большой бумажный складчатый фильтр и промывают несколько раз небольшим количеством горячей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

Нитрат гексаамминжелеза(II)

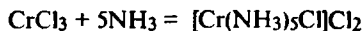


В колбе в 20 мл воды растворяют 5 г нитрата железа(II) и 5 г нитрата аммония, из колбы вытесняют воздух водородом, а затем пропускают через раствор ток аммиака. Раствор сильно разогревается, и его нужно охлаждать. Аммиак следует пропускать до тех пор, пока растворится большая часть выпавшего в осадок гидроксида железа.

Оставшийся нерастворенным осадок быстро отфильтровывают и продолжают пропускать аммиак, пока из раствора выпадет вся образующаяся при этом комплексная соль. Ее отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой, промывают смесью спирта с аммиаком, затем эфиром и высушивают на воздухе.

Нитрат гексаамминжелеза(II) — зеленого цвета, $T_{\text{разл}} \approx 90^\circ \text{C}$.

Хлорид хлоропентаамминхрома(III)



В сосуд Дьюара помещают 10 г тонкорастертого безводного хлорида хрома(III) и заливают жидким аммиаком. За неимением жидкого аммиака можно указанное соединение получать следующим способом.

Хлорид хрома(III) массой 5 г засыпают в пробирку диаметром около 5 см и помещают ее в сосуд Дьюара с какой-либо охлаждающей смесью (например, твердым CO_2 , который надо разбить на кусочки, осторожно заполнить ими все пространство между стенкой сосуда Дьюара и пробиркой и залить эфиром). Такая смесь создает температуру -78°C .

Затем в охлаждаемую таким способом пробирку пропускают медленный ток совершенно сухого аммиака, который в этих условиях сжижается. Фиолетовый цвет хлорида хрома при этом изменяется на бурый. Продукт взаимодействия, состоящий из растворимого гексааминхлорида и плохо растворимого хлорида хлоропентаамминхрома помещают в фарфоровую чашку, растирают с примерно тройным по массе количеством воды, переносят на фильтр и промывают холодной водой.

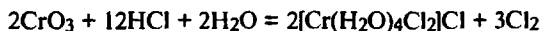
Для очистки красный осадок $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ нагревают с небольшим количеством концентрированной HCl , затем после охлаждения разбавляют водой, отфильтровывают и промывают небольшим количеством холодной воды. Полученную комплексную соль растворяют в 500 мл теплой воды, подкисленной несколькими каплями HCl , быстро фильтруют через стеклянный фильтр, в фильтрат приливают равный объем концентрированной хлороводородной кислоты и оставляют кристаллизоваться.

Выпавшие красные кристаллы отфильтровывают, промывают HCl (1:1), затем спиртом и высушивают.

Хлорид хлоропентаамминхрома(III) — красные кристаллы кубической структуры. Плотность $d = 1,70 \text{ г/см}^3$.

Хлорид дихлоротетрааквахрома(III)

(зеленый хлорид Рекуа)



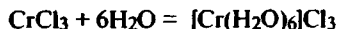
В колбе кипятят 10 г CrO_3 с 40 мл концентрированной HCl в течение 1 ч (под тягой!); содержимое колбы переносят в фарфоровую чашку для выпаривания и при нагревании насыщают хлороводородом, пропуская его через раствор. Примерно через 1 ч оставшуюся кашицеобразную массу отсасывают от жидкости, растворяют 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 следует в плотно закрытой склянке. Он несколько растворим в ацетоне.

Хлорид гексааквахрома(III)

(фиолетовый хлорид Рекуа)



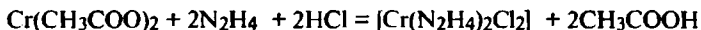
Фиолетовый $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ обычно получают из свежеприготовленного зеленого комплекса, но можно в качестве исходного вещества пользоваться и продажным хлоридом хрома(III).

Хлорид хрома(III) растворяют в равном по массе количестве воды и около 1 ч кипятят в колбе с обратным холодильником. Затем полученный раствор сильно охлаждают охладительной смесью и насыщают хлороводородом, все время взбалтывая раствор. Температура при этом не должна подниматься выше 0°C . Через несколько часов зеленый раствор отделяют от выпавших кристаллов, промывают кристаллы декантацией холодной концентрированной HCl , отсасывают и промывают сухим ацетоном до тех пор, пока промывная жидкость станет почти бесцветной.

Для очистки полученный продукт растворяют в возможно малом количестве воды, раствор фильтруют и при сильном охлаждении насыщают хлороводородом до выпадения кристаллов фиолетового цвета; при стоянии раствора количество осадка значительно увеличивается. Затем кристаллы отсасывают и высушивают в эксикаторе над серной кислотой.

Фиолетовый хлорид гексааквахрома(III) очень гигроскопичен и легко расплывается на воздухе; в ацетоне нерастворим.

Дихлородигидразинхром(II)



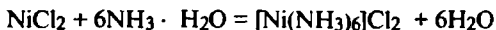
Свежеприготовленный раствор ацетата хрома заливают сверху лигроном, чтобы раствор не соприкасался с воздухом, прибавляют необходимое для перевода ацетата в хлорид количество разбавленной HCl , а затем туда же быстро прибавляют водный раствор гидразингидрата. При этом сразу выпадает мелкокристаллический осадок, нерастворимый в избытке растворителя. Осадок отсасывают через стеклянный фильтр, промывают водой, спиртом и эфиром и сушат в эксикаторе над концентрированной серной кислотой. Полученный продукт не растворяется ни в воде, ни в органических растворителях, но легко растворяется в кислотах.

Более просто (но недостаточно чистый) получается дихлородигидразинхром при непосредственном взаимодействии гидразингидрата с безводным хлоридом трехвалентного хрома.

К порошкообразному хлориду прибавляют в конической колбочке небольшой избыток гидразингидрата (реакция идет с выделением тепла) и полученную вязкую массу растирают стеклянной палочкой. Затем в реакционную смесь приливают этанол, продолжая растирать смесь, которая постепенно твердеет. Продукт вынимают из колбы, растирают в ступке, промывают на фильтре этанолом и высушивают при 50—60° С.

Дихлородигидразинхром(II) — светло-фиолетовое вещество; на воздухе устойчиво.

Хлорид гексаамминникеля(II)



Несколько граммов хлорида никеля растворяют в возможно малом количестве воды и приливают концентрированный водный аммиак. При этом выпадает гидроксид никеля вместе с примесями, если исходная соль была недостаточно чистой. Осадок растворяют, прибавляя новую порцию аммиака, и через полученный раствор пропускают в течение 30—45 мин сильный ток воздуха для окисления возможной примеси соединений кобальта. Раствор фильтруют и для осаждения $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ к фильтрату прибавляют аммиачный раствор хлорида аммония, приготовленный смешением равных объемов концентрированных растворов аммиака и хлорида аммония. Для полного осаждения на каждые 4 г взятого хлорида никеля нужно около 10 мл этого раствора.

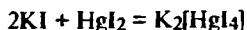
Выпавший осадок промывают декантацией 2—3 раза аммиачным раствором хлорида аммония, затем последовательно концентрированным водным аммиаком, спиртовым раствором аммиака и, наконец, чистым спиртом.

Продукт при нагревании разлагается: сушить его следует осторожно, не выше 40° С. На воздухе соль постепенно разлагается с отщеплением аммиака; хранить нужно в хорошо закупоренной банке.

Хлорид гексаамминникеля(II) — светло-голубые кристаллы, $d = 1,47 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{разл}} = 450^\circ \text{ С}$.

Тетраиодомеркурат(II) калия

(реактив Несслера)

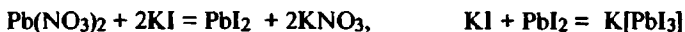


В горячем растворе иодида калия (16 г KI и 10 мл воды) растворяют до насыщения свежеприготовленную иодную ртуть, раствор профильтровывают и кристаллизуют в вакуум-эксикаторе. Для ускорения испарения жидкости образующуюся на поверхности корку кристаллов следует время от времени разрушать.

Полученную кристаллическую массу отсасывают от раствора и сушат в эксикаторе над серной кислотой, но не слишком долго, так как может удалиться и кристаллизационная вода.

Тетраиодомеркурат(II) калия — кристаллическое вещество бледно-желтого цвета. Щелочной раствор этого соединения называют реактивом Несслера и применяют в анализе для обнаружения аммиака и его солей.

Триiodоплюмбат(II) калия

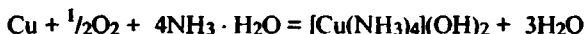


Приготавливают растворы 4 г нитрата свинца в 15 мл воды и 15 г KI в 15 мл воды, растворы нагревают и смешивают. Сначала осаждается желтый иодид свинца. При охлаждении осадок иодида постепенно исчезает и появляется другой, светло-желтый осадок триiodоплюмбата калия. Сильно охладив раствор, кристаллы отсасывают и, не промывая, отжимают между листами фильтровальной бумаги. Сушить продукт следует в вакуум-эксикаторе.

Во влажном воздухе соль разлагается. Хранить нужно в запаянной ампуле.

Триiodоплюмбат(II) калия — золотисто-желтые кристаллы гексагональной структуры.

Гидроксид тетраамминмеди(II)



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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

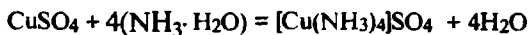
Полученный темно-синий раствор выпаривают в фарфоровой чашке на открытом пламени горелки, а затем переливают в колбу и выпаривают в ней при 60—70° С, пропуская в колбу слабый ток аммиака, получаемый нагреванием концентрированного раствора аммиака.

Выпавшие синие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера.

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

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

Сульфат тетраамминмеди(II)



Медный купорос измельчают в тонкий порошок и 10 г его растворяют в смеси 15 мл концентрированного раствора аммиака и 10 мл воды. К раствору прибавляют около 15—20 мл спирта и смесь охлаждают. Кристаллы отфильтровывают, промывают смесью спирта с раствором аммиака, затем смесью спирта с эфиром и высушивают при 50—60° С.

Комплекс — кристаллический порошок голубого цвета ромбической структуры. Плотность $d = 1,81 \text{ г/см}^3$, $T_{\text{разл}} = 150^\circ \text{ С}$. В ИК-спектрах наблюдаются полосы поглощения 3270, 1596, 1245, 709 и 420 см^{-1} .

Карбонат тетра(этаноламин) меди(II)



Медь в виде порошка или стружек заливают в стеклянной или фарфоровой чашке этаноламином, разбавленным наполовину водой. Раствор должен покрывать металлическую медь. Через 2—3 недели в чашке образуется вязкий темно-синий раствор соли. Иногда из раствора выпадают кристаллы. Раствор фильтруют через воронку Бюхнера и к фильтрату добавляют при взбалтывании пропиловый спирт до выпадения осадка. Соль отфильтровывают, промывают пропиловым спиртом, эфиром и высушивают при 50—60° С. Для выделения соли из фильтрата его можно поставить для испарения воды в сухое место или в кристаллизатор над серной кислотой.

Комплекс — темно-синее вещество, на воздухе устойчиво.

РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Знакомство с литературой следует начинать со справочного руководства *Лернер И. М., Гонар А. А.* Указатель препаративных синтезов неорганических, комплексных и элементарноорганических соединений. Л.: Химия, 1986. 152 с., где указаны литературные источники, в которых описаны синтезы веществ.

Из приведенного ниже списка литературы можно рекомендовать дополнительно к настоящей книге руководство по неорганическому синтезу [1, 2, 4—7, 9, 13, 19]. Для более углубленного изучения приемов синтеза и приборного оборудования следует обратиться к [4, 5].

Для выполнения различных термодинамических расчетов рекомендуется пользоваться справочниками [3, 5].

Сведения по идентификации конкретных синтезированных препаратов можно найти в литературе [12, 17, 18, 24, 26, 13].

1. Руководство по неорганическому синтезу/Под ред. Г. Брауэра./Пер. с нем. М.: Мир, 1985. Т. 1. 320 с.; 1985. Т. 2. 338 с.; 1985. Т. 3. 392 с.; 1985. Т. 4. 447 с.; 1985. Т. 5. 360 с.; 1986. Т. 6. 360 с.
2. Руководство по препаративной неорганической химии/Под ред. Г. Брауэра./Пер. с нем. М.: Издательство Ленинградского университета, 1956. 896 с.
3. Булатов М. И. Примеры теоретических расчетов в химическом анализе. Л.: ЛТИ им. Ленсовета. 1972. 202 с.

4. *Кирякин Ю. В., Ангелов И. И.* Чистые химические вещества: Руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лабораторных условиях. М.: Химия, 1974. 408 с.
5. Синтезы неорганических соединений/Под ред. У. Джолли./Пер. с англ. М.: Мир, 1966. Т. 1. 277 с.; 1967. Т. 2. 439 с.; 1970. Т. 3. 268 с.
6. *Леснова Е. В.* Практикум по неорганическому синтезу. М.: Высшая школа, 1977. 168 с.
7. *Новаковский М. С.* Лабораторные работы по химии комплексных соединений. Харьков: изд-во ХГУ, 1972. 204 с.
8. *Степин Б. Д. и др.* Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л.: Химия, 1969. 480 с.
9. *Якимов М. А.* Основы синтеза неорганических веществ. Л.: изд-во ЛГУ, 1978. 135 с.
10. *Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф.* Термодинамические свойства веществ: Справочник. Л.: Химия, 1977. 392 с.
11. *Третьяков Ю. Д., Олейников Н. Н., Граник В. А.* Физико-химические основы обработки ферритов. М.: изд-во МГУ, 1973. 202 с.
12. *Китайгородский А. И.* Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. М.—Л.: Гостехиздат, 1952. 588 с.
13. *Чальый В. П.* Гидроокиси металлов: Закономерности образования, состав, структура и свойства/Отв. ред. Ю. К. Делимарский. Киев: Наукова думка, 1972. 159 с.
14. *Лукс Г.* Экспериментальные методы в неорганической химии/Пер. с англ. М.: Мир, 1965, с. 238—239, 376—377.
15. *Куликов И. С.* Термическая диссоциация соединений. М.: Metallurgia, 1969. 576 с.
16. *Куликов И. С.* Термодинамика оксидов: Справочник. М.: Metallurgia, 1986. 344 с.
17. Физико-химические свойства окислов: Справочник/Под ред. Г. В. Самсонова. М.: Metallurgia, 1969. 456 с.
18. *Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А.* Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 1987. 320 с.
19. *Кукушкин В. Ю., Кукушкин Ю. Н.* Теория и практика синтеза координационных соединений/Под ред. Н. М. Жаворонкова. Л.: Наука, 1990. 264 с.
20. Гидриды металлов/Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа, Дж. Либовица/Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1973. 432 с.
21. *Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р.* Перекись водорода/Пер. с англ. Под ред. А. И. Горбанева. М.: Издательский центр, 1958. 578 с.
22. *Вольнов И. И.* Пероксокомплексы ванадия, тантала/Под ред. В. Я. Росоловского. М.: Наука, 1987. 184 с.
23. *Вольнов И. И.* Пероксокомплексы хрома, молибдена, вольфрама/Под ред. В. Я. Росоловского. М.: Наука, 1989. 176 с.
24. Химический энциклопедический словарь/Гл. ред. И. Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1983. 792 с.
25. Препаративные методы в химии твердого тела/Под ред. П. Хагенмюллера/Пер. с англ. М.: Мир, 1976. 616 с.
26. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений./Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.