

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ХІМІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Г. М. Розанцев, К. В. Борисова

СИНТЕЗ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Навчально-методичний посібник

Вінниця
ДонНУ
2016

УДК 577.118 (075.8)

ББК Я73

Р 64

Укладачі:

Г. М. Розанцев, д-р. хім. наук, проф.

К. В. Борисова, канд. хім. наук, доц.

Відповідальний за випуск:

Г. М. Розанцев, д-р. хім. наук проф.

*Затверджено на засіданні вченої ради
хімічного факультету ДонНУ
(протокол № 10 від 20.05.2016 р.)*

Р 64 Синтез неорганічних сполук: навчально-методичний посібник /
Г. М. Розанцев, К. В. Борисова. – Вінниця, 2016. – 40 с.

Навчально-методичний посібник призначений для студентів хімічного факультету університету, що вивчають дисципліну «Неорганічний синтез»; його розроблено на модульній основі з діагностико-кваліметричним забезпеченням, і складається він з двох частин. Перша частина вміщує модулі: «Відновлення воднем» і «Синтез безводних хлоридів». Друга частина складається з модулів: «Отримання галогенводневих кислот», «Синтез комплексних сполук», «Отримання оксидів», «Алюмінотермія».

Практикум «Неорганічний синтез» дає можливість ознайомитися зі способами отримання і властивостями простих речовин і складних сполук. Роботи підібрані таким чином, щоб студенти могли синтезувати сполуки різних класів і використовувати при цьому різні методи синтезу.

УДК 577.118 (075.8)

ББК Я73

© Розанцев Г. М., 2016

© Борисова К. В., 2016

© ДонНУ, 2016

ЗМІСТ

Передмова	4
Техніка безпеки при виконанні робіт з неорганічного синтезу	5
Програма підготовки до колоквіумів	8
Рекомендації щодо оформлення звітів.....	11
Модуль 1. Відновлення воднем.....	12
Модуль 2. Отримання безводних хлоридів.....	28
Список рекомендованої літератури.....	39

ПЕРЕДМОВА

Навчальний посібник виконаний на модульній основі і призначений для студентів хімічного факультету університету.

Лабораторний практикум «Неорганічний синтез» будується так, щоб студенти могли синтезувати сполуки різних класів, використовуючи при цьому різні методи синтезу.

Практикум в цілому складається з 6 модулів. У кожному модулі міститься коротка теоретична частина, опис різних методик виконання синтезу, питання для самопідготовки, питання для самоконтролю, проектно-не завдання і тест підсумкового контролю.

Навчальний посібник складається з двох частин; включає рекомендації з техніки безпеки і правил поведінки в хімічній лабораторії, з надання першої долікарської допомоги своїми силами, рекомендації з оформлення звітів; програму підготовки до колоквіумів; список рекомендованої літератури.

У першу частину посібника включено 2 модулі: «Відновлення воднем» і «Синтез безводних хлоридів». У другу частину – інші 4 модулі: «Отримання галогенводневих кислот», «Синтез комплексних сполук», «Отримання оксидів», «Алюмінотермія».

ТЕХНІКА БЕЗПЕКИ ПРИ ВИКОНАННІ РОБІТ З НЕОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

1. Усі роботи з неорганічного синтезу потенційно небезпечні для здоров'я. Але при повному розумінні хімічних і фізичних процесів, що відбуваються, окремих операцій, при ньому точному виконанні і вжитті необхідних запобіжних заходів проведення робіт не представляє будь-якої небезпеки для студентів. Необхідно також добре знати фізичні, хімічні властивості початкових, проміжних і кінцевих речовин (продуктів) і їхню токсичність.

2. Перед виконанням конкретної роботи необхідно скласти короткий перелік заходів з техніки безпеки (причому зробити відповідний запис в робочому журналі): надіти гумові рукавички, прибрати деякі реактиви з робочого столу або з-під тяги; використати запобіжні окуляри або захисну маску перевірити водень на чистоту і так далі.

3. Абсолютно неприпустимі зневага технікою безпеки і відступу від методик синтезу. Усі відступи від методів синтезу повинні узгоджуватися з викладачем. Необґрунтовані спрощення або ускладнення робіт розглядаються як брак кваліфікації, а в певних випадках – як професійна непридатність.

4. Працювати слід тільки в халатах.

5. На робочому місці повинні знаходитися тільки ті реактиви, які потрібні для проведення цієї роботи. Необхідно пам'ятати, що усі речовини, що потрапили в організм людини у вигляді пари, в певних концентраціях викликають отруєння. Кислоти (особливо сірчана і азотна), а також луги, пероксид водню, бром викликають опіки шкіри.

6. Забороняється зберігати і приймати їжу в лабораторії.

7. Забороняється в лабораторії працювати одному.

8. У лабораторії обов'язково має бути аптечка, в якій повинно знаходитися наступне: мазь від опіків (продається в аптеках), 2 %-вий розчин борної кислоти, 2 %-вий розчин оцтової кислоти, 3–5 %-вий розчин NaHCO_3 , перманганат калію, 3 %-вий розчин йоду, бинт, вата.

9. Студенти і лаборант повинні знати прийоми долікарської допомоги і уміти їх застосовувати.

10. У лабораторії повинні знаходитися засоби пожежної безпеки: ковдри, пісок, совок для піску, вогнегасник.

11. У лабораторії можна зберігати не більше 1–2-денного запасу легкозаймистих речовин. Основні їхні запаси зберігаються на складі в металевих ящиках, що закриваються.

12. Роботи з хлором, бромом, концентрованою азотною кислотою і легкозаймистими рідинами слід проводити тільки під тягою. Не рекомендується висушувати опади ефіром, оскільки його пари можуть спалахнути на відстані декількох метрів від полум'я пальника, увімкненої електроплитки або електропечі. Досліди з легкозаймистими речовинами необхідно проводити далеко від вогню.

Слід пам'ятати, що концентрована азотна кислота при дії на деякі органічні речовини (скипидар, промаслений папір, деревна стружка, дрантя тощо) викликає їхнє займання.

13. На робочому столі або під тягою не повинні спільно зберігатися реактиви, при помилковому використанні яких можливі нещасні випадки. Наприклад, при отриманні хлору дією соляної кислоти на перманганат калію сірчана кислота має бути прибрана, оскільки при помилковому використанні сірчаної кислоти (замість соляної кислоти) можливий вибух.

14. При використанні водню завжди треба перевіряти його на чистоту, згідно із загальноприйнятою методикою.

15. При проведенні алюмотермічних реакцій, відновленні оксидів воднем, приливі концентрованих кислот або лугів працювати без окулярів (чи маски) категорично забороняється.

16. Деякі речовини, що потрапляють в організм в невеликих кількостях, можуть накопичуватися в тканинах і викликати отруєння. До них відносяться ртуть і свинець.

Розливу ртуть необхідно по можливості ретельно зібрати, використовуючи з цією метою пензлик з тонких мідних дротів або пластинки з оцинкованого заліза, до яких ртуть прилипає. Для видалення найдрібніших краплинок ртуті в тріщинах підлоги або столу їх заливають розчином хлориду заліза (III) або перманганату калію, залишаючи ці розчини до висихання. Зберігати ртуть треба в товстостінних склянках з пробками під шаром води.

Використання для синтезів розчинів солей ртуті і свинцю (переливання, фільтрування опадів тощо) не представляє небезпеки. Сухі солі вказаних металів, що використовуються в неорганічному синтезі, за кімнатної температури не випаровуються.

Пролиті розчини солей ртуті і свинцю, а також розсипані сухі солі необхідно ретельно прибрати, а поверхню робочого столу 2–3 рази протерти мокрою ганчіркою.

17. При роботі з металевим натрієм і іншими лужними металами слід остерігатися води. Обрізки лужних металів здавати лаборантові і ні в якому разі не кидати в ящики зі сміттям.

18. При використанні реактивів необхідно завжди перевіряти їхню назву, звіряючи з етикеткою, наклеєною на склянку.

Сухі реактиви необхідно брати чистим шпателем або скляною ложечкою. При наливанні розчинів зі склянок слід тримати останні так, щоб етикетка була повернена вгору (щоб уникнути її забруднення).

Надлишки реактивів забороняється висипати або виливати назад в посудину, з яких вони були взяті. Кришки і пробки від реактивних банок слід класти на стіл поверхнею, яка не стикається з реактивом. Після використання реактиву банку або склянку відразу ж закрити пробкою і поставити на місце.

19. Уважно стежити за ходом експерименту, помічати усі зміни і відзначати їх в лабораторному журналі. При виникненні будь-чого незрозумілого слід роботу припинити і звернутися за роз'ясненням до викладача.

Після закінчення роботи привести в порядок робоче місце.

НАДАННЯ ПЕРШОЇ ДОПОМОГИ В ЛАБОРАТОРІЇ

1. При потраплянні на шкіру концентрованих кислот (сірчаною, азотною, оцтовою тощо) слід негайно промити сильним струменем води обпалене місце впродовж 3–5 хв., потім накласти примочку з 2 %-го розчину питної соди. При сильних опіках після надання першої допомоги негайно звернутися до лікаря.

2. При опіку шкіри розчинами лугів промивати обпалену ділянку шкіри до тих пір, доки вона не перестане бути слизькою на дотик, після чого накласти пов'язку зі слабого (трохи кислого на смак) розчину оцтової кислоти.

3. При потраплянні бризків кислоти або лугу в очі негайно промити пошкоджене око великою кількістю води кімнатної температури, після чого негайно звернутися до лікаря.

4. При опіках гарячими предметами (скло, метали тощо) накласти спочатку пов'язку, змочену міцним розчином перманганату калію, а потім

жирну пов'язку (мазь від опіків). Кращим засобом для примочок є абсолютний або 96 %-вий етиловий спирт, він здійснює одночасно і знезаражувальну, і знеболювальну дію.

5. При опіках фосфором, що горить, необхідно накласти на обпалене місце пов'язку, змочену 2 %-вим розчином сульфату міді.

6. При отруєнні хлором, бромом, сірководнем, окисом вуглецю необхідно вивести потерпілого на повітря, а потім звернутися до лікаря.

7. У разі загоряння одягу гасити полум'я слід обгортанням в ковдру, яка повинна знаходитися строго в певному місці.

ПРОГРАМА ПІДГОТОВКИ ДО КОЛОКВІУМІВ

Модуль 1. Відновлення воднем

Положення водню в періодичній системі. Електронна будова атома, його унікальність. Причини подвійного положення атома водню в періодичній системі. Ізотопи водню. Валентні можливості атома. Міри окислення.

Водень як проста речовина, його фізичні і хімічні властивості. Лабораторні і промислові способи отримання водню.

Загальна характеристика способів отримання металів, термодинамічні критерії можливості їхнього синтезу з оксидів і інших сполук цими способами.

Прості речовини елементів тріади заліза, їхня будова, отримання, характер і причини зміни фізичних і хімічних властивостей. Оксиди елементів тріади в мірах окислення +2 і +3, будова, закономірності і причини зміни властивостей. Вісмут як проста речовина: будова, отримання, фізичні і хімічні властивості. Характеристика будови, фізичних і хімічних властивостей оксиду вісмуту. Олово як проста речовина: будова, отримання, фізичні і хімічні властивості. Особливості будови, реакційна здатність і характеристика фізичних і хімічних властивостей оксиду олова. Класифікація гідридів різних елементів за будовою і властивостями. Будова, властивості і отримання літію (кальцію).

Гідрид літію (кальцію): будова, фізичні і хімічні властивості.

Будова і властивості молібденових і вольфрамових бронз. Поняття про ізо- і гетерополісполуки. Особливості координації катіонів з електронною конфігурацією d^0 .

Модуль 2. Синтез безводних хлоридів

Будова атома і молекули хлору. Знаходження в природі і отримання галогенів. Фізичні і хімічні властивості хлору.

Лабораторні і промислові способи отримання хлору. Агрегатний стан простих речовин, розчинність у воді і органічних розчинниках. Порівняння хімічних властивостей галогенів. Хлорна вода.

Загальна характеристика способів отримання безводних хлоридів. Характеристика переваг атомів кобальту, нікелю, хрому, олова, титану до утворення зв'язків з атомами донорного і акцепторного типу. Кобальт, нікель, хром як прості речовини, їхні фізичні і хімічні властивості. Будова і властивості безводних хлоридів.

Порівняння будови і властивостей безводних хлоридів і відповідних кристалогідратів.

Олово: аллотропні модифікації простої речовини, отримання, фізичні і хімічні властивості. Галогеніди олова, їхня будова, агрегатний стан, гідролізованість. Оксиди титану, їхні поліморфні модифікації, реакційна здатність. Галогеніди титану, їхня будова, агрегатний стан, гідролізованість.

Модуль 3. Отримання галогеноводневих кислот

Галогеноводні – температури плавлення і кипіння; властивості водних розчинів галогеноводнів. Отримання і властивості фтороводня. Плавикова кислота. Хлороводород: отримання і властивості. Соляна кислота. Галогеніди металів і неметалів. Характеристика промислових і лабораторних способів отримання галогеноводнів.

Бром як проста речовина. Порівняння броду з іншими галогенами за будовою, агрегатним станом, температурами плавлення, розчинністю у воді, окислювальними і відновними властивостям. Пояснення причин відмінностей.

Йод як проста речовина. Порівняння йоду з іншими галогенами за будовою, агрегатним станом, температурами плавлення, розчинністю у воді, окислювальними і відновними властивостям. Пояснення причин відмінностей.

Фосфор як проста речовина, аллотропні модифікації, порівняння їхньої будови і реакційної здатності. Способи отримання фосфору. Запобіжні заходи при роботі з білим фосфором.

Модуль 4. Синтез комплексних сполук

Визначення поняття «Комплексна сполука». Поняття про комплексоутворювач, його координаційне число і координації, про ліганди, їхні денатності. Номенклатура комплексних сполук. Види ізомерії комплексних сполук. Способи класифікації комплексних сполук.

Поведінка комплексних іонів в розчинах. Константи стійкості і нестійкості.

Природа хімічного зв'язку в комплексних сполуках. Метод валентних зв'язків стосовно комплексних сполук, його основні положення, поняття про зовнішньо- і внутрішньоорбітальні комплекси і умовність. Приклади.

Опис комплексних сполук у межах теорії кристалічного поля. Причини розщеплювання d-підрівня (на прикладі октаедричних комплексів). Параметр розщеплювання і чинники, від яких він залежить. Порядок заселення електронами розщепленого d-підрівня. Магнітні і оптичні властивості комплексів. Енергія стабілізації кристалічним полем і її вплив на величини іонних радіусів, стабілізацію мір окиснення та ін.

Достоїнства і недоліки методів опису природи зв'язку в комплексних сполуках.

Модуль 5. Отримання оксидів

Класифікація і загальні властивості оксидів. Характеристика способів отримання оксидів.

Стабілізація міри окиснення (+6) в підгрупі хрому і її причини. Будова вищих оксидів хрому, молібдену і вольфраму, закономірності зміни кислотно-основних і окислювально-відновних властивостей.

Особливості будови молібденового ангідриду, реакційна здатність. Оксиди хрому (III) і марганцю (IV): будова, фізичні і хімічні властивості, отримання.

Модуль 6. Алюмінотермія

Алюміній як проста речовина, його фізичні і хімічні властивості. Промисловий спосіб отримання алюмінію. Оксид алюмінію, його поліморфні модифікації, реакційна здатність, хімічні властивості.

Прості речовини елементів підгруп хрому, ванадію, марганцю, тріади заліза, характер і причини зміни фізичних і хімічних властивостей. Властивості оксидів хрому, ванадію, марганцю, заліза.

Теоретичні основи металотермічного отримання простих речовин. Відновлення оксидів.

РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ОФОРМЛЕННЯ ЗВІТІВ

Після виконання синтезу студенти оформлюють звіт про виконану роботу і здають його викладачеві.

Звіт складається з наступних розділів

1. Дата, назва і мета роботи; короткий виклад основних теоретичних положень, на яких базується ця робота.

2. Фізико-хімічні властивості початкових речовин і продуктів реакції (колір, температури плавлення, сублімації або кипіння, розчинність у воді та інших речовинах, відношення до вологи, кисню повітря і інші хімічні властивості). Це дозволяє більш усвідомлено спостерігати за ходом процесу.

3. Короткий, але чіткий опис порядку виконання роботи. За наявності декількох методів синтезу вибрати один із них і аргументувати свій вибір. Опис експерименту слід супроводжувати рисунками приладів і установок, за допомогою яких він проводився. Рисунки мають бути чіткими, охайними і давати чіткі уявлення про облаштування приладу. Ретельне вимальовування гри тіні і світла, несуттєвих деталей і тому подібне абсолютно надмірне.

4. Рівняння усіх реакцій (з коефіцієнтами), що відбуваються при виконанні синтезу, у тому числі і побічних процесів.

5. Усі попередні або остаточні розрахунки і експериментальні дані мають бути обов'язково відбиті у звіті. Наприклад: маса або кількість речовини, яку треба отримати; розрахунки і зведення про маси початкових речовин згідно з рівняннями реакцій; практичний вихід продукту в грамах і процентний вихід продукту від теоретично можливого (не завжди); виміряні або розраховані фізичні параметри (електрофізичні характеристики).

6. Висновок по роботі, що відповідає отриманим результатам.

Модуль 1. ВІДНОВЛЕННЯ ВОДНЕМ

Комплексні цілі: знати лабораторні способи отримання і очищення водню; його фізичні і хімічні властивості; знати теоретичні основи його використання для отримання металів з їхніх оксидів; знати властивості металів, що отримуються; уміти працювати з апаратом Кіппа, перевіряти водень на чистоту, збирати установку для відновлення оксидів воднем за високої температури.

Теоретична частина

1.1 Отримання і очищення водню

Водень в лабораторії отримують або електролізом розчинів лугів, або взаємодією металів з кислотами. У особливих випадках користуються дією деяких металів або їхніх сплавів на воду, а також взаємодією алюмінію і кремнію з водними лужними розчинами.

При отриманні водню другим способом як початкові речовини застосовують цинк у вигляді гранул і розчин 20 %-вої сірчаної кислоти.

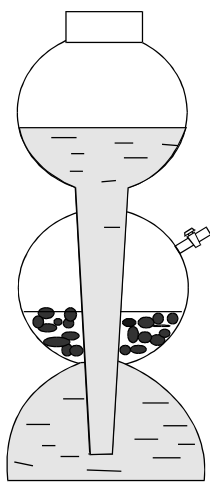


Рис. 1 – Апарат
Kippa

Найзручніше отримувати водень в апараті Кіппа (Рис. 1). Цинк поміщають в середню частину апарату Кіппа, вона відокремлена від нижньої пористою перегородкою, через яку може проникати розчин кислоти. Кислота вливається через отвір у верхній частині апарату Кіппа і протікає в нижній резервуар по скляній трубці. У середній частині апарату Кіппа відбувається реакція між цинком і кислотою, виділяється водень, який виходить через отвір з краном. Якщо кран закритий, то в середній частині апарату Кіппа створюється надмірний тиск водню, і кислота витісняється в нижній резервуар, а потім по скляній трубці – у верхній, її контакт з цинком припиняється. Якщо ж кран відкритий, то надмірний тиск в середньому резервуарі знімається, і кислота через пористу перегородку спрямовується до цинку.

Якщо цинк дуже чистий, то реакція йтиме дуже повільно. Для прискорення реакції додають декілька мілілітрів розчину мідного купоросу. За рахунок взаємодії сульфату міді з цинком на поверхні цинку осідає мідь, утворюючи мікрогальванопару, завдяки чому виділення водню значно прискорюється.

Отриманий водень не буває досить чистим, містить невелику кількість домішок: пари води, вуглеводні (з вуглецю, що знаходиться в цинку), сліди сірчистого і вуглекислого газу, водневі сполуки фосфору, миш'яку, сірки (які містяться як домішки в цинку), а також сліди повітря.

Для окислення різних водневих сполук (сірководня, миш'яковистих сполук та ін.) і сірчистого газу водень пропускають через 2–3 промивалки з концентрованим лужним розчином перманганату калію. Зручніше і ефективніше для очищення (через більшу поверхню) застосовувати колонки, наповнені битим склом або скляними намистами, змоченими відповідним розчином.

Після очищення водень осушують. Спочатку його пропускають через промивалку з концентрованою сірною кислотою, яка в той же час служить лічильником бульбашок. Для ретельнішого осушення водень пропускають послідовно через осушувальні колонки зі зневодненим хлористим кальцієм, їдким калієм і фосфорним ангідридом. Щоб водень міг вільно проходити через колонки, їх не слід набивати занадто щільно. Для наповнення колонок фосфорним ангідридом треба розтовкти скло або дрібно нарізати вузькі скляні трубки на шматочки діаметром і завдовжки в 3–4 мм, швидко перемішати їх у фарфоровій чашці з сухим фосфорним ангідридом і пересипати цю суміш в колонку. Необхідно врахувати, що осушувачі у міру поглинання ними вологи поступово втрачають свою активність. Для остаточного осушення водень можна пропустити через розплавлений натрій.

Таке ретельне очищення і осушення водню потрібне не завжди. Так, при отриманні металів з оксидів досить очистити водень від домішок водневих сполук фосфору, миш'яку, сірки шляхом пропускання його через одну промивалку з розчином окисника і осушити за допомогою концентрованої сірчаної кислоти (Рис. 2). Отримання ж гідридів металів, навпаки, вимагає дуже ретельного очищення і осушення водню.

1.2 Отримання металів з оксидів дією водню

Про здатність оксидів відновлюватися воднем можна робити висновки в першому наближенні за термодинамічними даними (Табл. 1). Термодинамічні розрахунки і експеримент підтверджують, що водень найлегше відновлює метали з тих оксидів, які утворюються з виділенням невеликої кількості тепла (оксиди міді, заліза, кобальту). Метали, оксиди яких мають великі теплоти утворення за абсолютним значенням (оксиди алюмінію, магнію, титану, цирконію), за допомогою водню практично не виходять.

Відновлення металів з оксидів воднем – гетерогенний рівноважний процес, що вигідно відрізняється від металотермічних реакцій тим, що пари води можна легко видалити з реакційного простору, змістивши тим самим рівновагу у бік продукту.

Вивчення кінетики реакції відновлення металів з їхніх оксидів показало, що процес цей полягає в адсорбції водню на активних центрах оксиду з подальшою десорбцією пари води. Роль цих активних центрів можуть виконувати сліди різних домішок, завжди наявні в початкових оксидах, наприклад, оксиди легковідновлюваних металів або домішки деяких металів. Наявність цих домішок може змінювати характер відновлення: наприклад, прискорювати його або навіть змінювати константу рівноваги.

Таблиця 1

Термодинамічні константи оксидів (298 К)

Оксид	$\Delta H_{\text{утв.}}$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{утв.}}$, кДж/моль	S Дж/(моль·К)
CuO	-162	-129,4	42,63
Bi ₂ O ₃	-577,8	-497,3	151
CrO ₃	-585,76	-506,26	71,96
PbO	-219,3	-189,1	66,2
Pb ₃ O ₄	-723,4	-606,2	211,3
PbO ₂	-276,6	-218,3	74,89
CoO	-239,3	-213,4	43,9
NiO	-239,7	-251,6	37,99
MnO ₂	-521,5	-466,7	53,1
GeO ₂	-554,7	-500,8	55,27
Fe ₂ O ₃	-822,2	-740,3	87,4
SnO ₂	-580,8	-519,9	52,3
SnO	-286	-256,9	56,5
ZnO	-350,6	-320,7	43,64
Cr ₂ O ₃	-1140,6	-1056	81,2
TiO ₂	-943,9	-888,6	50,33
B ₂ O ₃	-1254	-1193,7	80,8
Al ₂ O ₃	-1676	-1582	50,92
MoO ₃	-745,2	-668,1	77,74
WO ₃	-842,7	-763,9	75,94
Li ₂ O	-595,8	-562,1	37,89
Na ₂ O	-416,0	-377,1	75,27
K ₂ O	-363,2	-322,1	94,1

При вирішенні питання про те, чи можливе відновлення металу з цього оксиду, слід враховувати також швидкість встановлення рівноваги, особливо за невисоких температур. Чим повільніше встановлюється рівновага, тим більше часу потрібно буде витратити для отримання металу.

Іноді отримати метал зовсім не вдається, хоча з термодинамічної точки зору реакція цілком вірогідна. Так, оксиди міді, кобальту, нікелю (теплота утворення яких не перевищує 750 кДж/моль за абсолютним значенням), легко відновлюються за температури 350–500 °С. Деякі оксиди цього ряду (CrO_3 , MoO_3 , MnO_2 , WO_3) за цієї температури не відновлюються воднем до металу. Пояснюється це тим, що відновлення воднем елементів, які можуть існувати в різних мірах окислення, протікає ступінчасто. Спочатку з вищих оксидів порівняно легко утворюються оксиди в проміжному ступені окислення, а потім за більш високих температур із них виходять відповідні метали. Проте цього не завжди можна досягти. Зокрема, при відновленні марганцю з двоокису можна отримати лише оксид марганцю (II), з якого отримати метал дуже важко. Як правило, зі зменшенням міри окислення металу міцність оксидів зростає, а їхня здатність до відновлення зменшується.

Кількість водню, необхідна для відновлення металу з його оксиду, треба обчислювати не за стехіометричним рівнянням, а на підставі константи рівноваги, яку встановлюють експериментально і за якою визначають відсоток використання водню. Як правило, за високих температур для відновлення металу вимагається водню дещо більше, ніж за низьких температур. На практиці за низьких температур відновлення не проводять, тому що швидкість реакції дуже мала. Застосування надмірної кількості водню з метою зміщення рівноваги дає незначний ефект і призводить до непродуктивних витрат водню.

Необхідно також враховувати величину поверхні зіткнення оксиду з воднем. Сильно прожарені оксиди, що мають великокристалічну структуру, вступають в реакцію з воднем важче, ніж дрібнодисперсні. При малій поверхні зіткнення водень, для повнішого його використання, слід пропускати повільніше.

Більшість металів, які отримують таким методом, міцно утримують сліди розчиненого кисню; його залишки видаляють з великими труднощами і часто тільки при сплаві металу в атмосфері сухого водню. Проте після такої переплавки в металі зазвичай міститься деяка кількість розчиненого водню, видалити яку можна тільки повторною тривалою витримкою розплавленого металу в глибокому вакуумі.

Фізичні властивості і хімічна активність отриманих металів залежать від температури відновлення. Метали, що отримуються за низьких температур, мають велику поверхню і дуже реакційноздібні. Деякі з них виходять пірофорними і на повітрі часто самоспалахують. Підвищення температури відновлення призводить до укрупнення частинок металу і зменшення їхньої поверхні; внутрішня структура частинок металу робиться впорядкованою, дефектність зменшується, внаслідок чого хімічна активність металу сильно знижується.

Якщо температура відновлення близька до температури плавлення, метали виходять у вигляді щільної губки. У сплавленому стані метали виходять за більш високих температур, ніж їхні температури плавлення.

Якщо температура відновлення вище 600–650 °С, то реакцію проводять в трубчастих електричних печах. В цьому випадку оксиди поміщають у фарфоровий або кварцевий човник, який вставляють в реактор (фарфорова або кварцева трубка). Кінці трубки закривають гумовими або хорошими кірковими пробками, в які вставляють з одного кінця трубку, що підводить водень, а з іншого – трубку, що відводить пари води і водень, який не прореагував. За температури 550–600 °С і нижче реакцію можна вести не в човнику, а прямо в скляній трубці або трубці з перетяжками.

Закінчення реакції відновлення оксидів визначити досить важко. Про це можна робити висновки за зміною кольору або за зменшенням маси оксиду, але тільки у тому випадку, якщо він має постійний і відомий склад. Практично водень пропускають в надлишку впродовж 20–30 хв., після чого реакцію вважають доведеною до кінця. Коли відновлення проводять в прозорих трубках і за температури, що дещо перевищує точку плавлення металу, про закінчення реакції можна робити висновки за утворенням металевих корольків (особливо добре це видно при отриманні свинцю, вісмуту, сурми). Якщо відновлюються малостійкі оксиди, то у кінці трубки збираються крапельки води, що також можна вважати ознакою закінчення реакції.

Малостійкі оксиди, наприклад платини, можуть при нагріванні в атмосфері водню швидко розкладатися, при цьому в реакторі утворюється гримуча суміш, що іноді призводить до вибуху.

Для виміру температур нижче 500 °С можна використати термометр, для більш високих температур застосовують термопару. Оскільки при відновленні воднем не потрібне дуже точне дотримання температурного режиму, термопару можна помістити поза реакційною трубкою, з її зовнішнього боку, але у безпосередній близькості від човника.

Зібрану установку необхідно обов'язково перевірити на герметичність. Для цього через установку пропускають струмінь водню, а трубку, що відводить водень, навантажити на 3–4 см у воду. Якщо водень пробулькує через шар води, то прилад герметичний.

Другий спосіб перевірки герметичності (кращий у тому випадку, коли водень отримують в апараті Кіппа). Через установку пропускають водень, а потім закривають вихідний отвір газовідвідної трубки. При повній герметичності приладу струмінь водню скоро припиняється, про це можна зробити висновок, спостерігаючи за лічильником бульбашок.

1.3 Отримання гідридів синтезом з простих речовин

Гідриди лужних і лужноземельних металів отримують синтезом з простих речовин. Спосіб цей в принципі дуже простий, але для отримання чистих продуктів треба дотримуватися ряду часом важко здійснених умов. Початкові метали не повинні містити оксидів, оскільки останні воднем не відновлюються і залишаються в гідриді у вигляді домішок.

Водень, що використовується, також має бути дуже ретельно очищений; інакше практично усі домішки до водню – кисень або пари води – будуть зв'язані розплавленим металом і перейдуть в гідрид. Якщо вимагається отримати абсолютно чисті гідриди, водень слідує після ретельного (як це описано в розділі 1.1) очищення і осушення пропустити ще через розплавлений калій або натрій.

Метали і отримані гідриди не повинні взаємодіяти з матеріалом приладу. Підшукати такий матеріал досить важко, оскільки лужні і лужноземельні метали дуже активні; останні легко руйнують фарфор, кварц, шамот і навіть платину. Керамічні човники руйнуються внаслідок відновлення оксидів, що входять до складу фарфору, кварцу та ін., і продукти відновлення, наприклад кремній, поступово забруднюють гідрид, що утворюється. Платина поступово насичується лужними і лужноземельними металами і стає крихкою. Отже, зазвичай при роботі з лужноземельними металами користуються сталевими або нікелевими реакторами. Оскільки поверхня фарфорової або кварцевої трубки приладу частково руйнується парами літію, то човник рекомендується поміщати в трубочку, згорнуту з листового заліза.

Гідриди лужних і лужноземельних металів швидко руйнуються під дією вологи і кисню повітря, що іноді супроводжується самозайманням, тому зберігати їх слід в запаяних ампулах, в атмосфері сухого водню або інертного газу.

1.4 Оксидні бронзи

Оксидні бронзи – нестехіометричні сполуки із загальною формулою M_xEO_n , де $M = H^+, H_3O^+, NH_4^+$ або метал (**найчастіше лужний**); E – d-метал IV–VIII груп періодичної системи (Ti, V, Nb, Mo, W, Mn, Re, Pt та ін.), $0 < x$. Вони є кристалічними речовинами з металевим блиском і інтенсивним забарвленням (золотисто-жовтим, яскраво-червоним, фіолетовим, темно-синім та ін.), на вигляд подібні металевим бронзам.

Кристалічна решітка зазвичай кубічна, рідше тетрагональна або гексагональна. Іони металу розташовуються в порожнечах або каналах кристалічної решітки, поліедричних угруповань EO_n , що утворюються внаслідок зв'язування, в чотіри-, п'яти- або шестичленні цикли. Максимальне значення x тим більше, чим менший іонний радіус M . За малих значень x валентні електрони M локалізуються біля атомів E , тому оксидні бронзи є напівпровідниками; за великих значеннях x електрони M делокалізовані, і речовини є електронними провідниками.

Найбільш поширені вольфрамові бронзи. Na_xWO_3 ($x = 0,1 - 0,9$) не розчиняються у воді, в кислотах (окрім фтористоводневої кислоти) і розчинах лугів, окислюються при нагріванні. H_xWO_3 ($x = 0,03 - 0,50$) розкладаються вище $100\text{ }^\circ\text{C}$, сильні відновники.

Оксидні бронзи утворюються при хімічному або електрохімічному відновленні вищих оксидів перехідних металів, солей або їхніх сумішей. Наприклад, вольфрамові бронзи отримують нагріванням WO_3 в парах лужного металу, спіканням сумішей вольфраматів з вольфрамом, відновленням вольфраматів воднем, а також WO_3 цинком, свинцем або оловом в кислому середовищі, електрохімічним відновленням розплавів вольфраматів і WO_3 і іншими способами; **ванадієві бронзи** – спіканням ванадатів з VO_2 .

Оксидні бронзи перспективні для виготовлення анодів хімічних джерел струму, катодів електролізних ванн, як каталізатори в органічному синтезі, пігменти для друкарських фарб, матеріали для напівпровідникових діодів і датчиків тиску.

Відомі близькі за властивостями до оксидних бронз оксифторидні бронзи, наприклад, WO_{3-xFx} , V_2O_{5-xFx} , і фторидні бронзи, наприклад K_xFeF_3 .

1.5 Практична частина

Робота з воднем вимагає великої обережності! Водень з киснем і повітрям легко утворює вибухові суміші, тому перш ніж підпалити водень

або почати нагрівання приладу, в якому він знаходиться, необхідно переконатися в герметичності установки і в тому, що усе повітря з неї витіснене.

1.5.1 Методика синтезу металів з оксидів

Збирають установку за Рис. 2. Наважку оксиду у кількості 1–2 г насипають у фарфоровий човник тонким шаром і поміщають в тугоплавку трубку трубчастої печі в зону нагріву. Один з кінців трубки сполучають з апаратом Кіппа через мідну сітку і промивні склянки з лужним розчином перманганату калію (навіщо?) і концентрованої сірчаної кислоти (для чого?).

Трубка з мідною сіткою ставиться після апарату Кіппа, вона потрібна для оберігання від проскакування водневого полум'я всередину газовидільного приладу, тобто служить відсікачем вогню або іскрогасником.

Установку перевіряють на герметичність (як?).

Пропускають сильний струмінь водню до повного витіснення повітря. Перевіряють водень на чистоту. Для цього водень на виході з приладу збирають в пробірку, яку тримають отвором донизу. Швидко закривають пробірку пальцем, підносять до спиртівки і відкривають пробірку. Якщо водень забруднений киснем повітря, він згорає з вибухом, якщо ж в пробірці міститься чистий водень, відбувається лише легкий спалах.

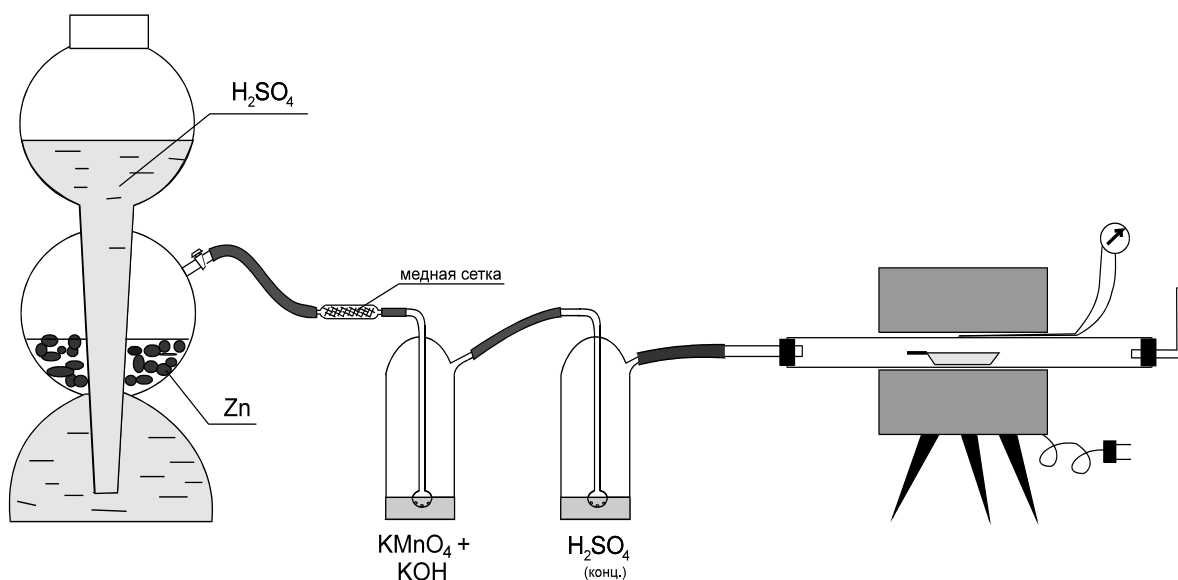


Рис. 2 – Схема установки для отримання металів з оксидів

Переконавшись у тому, що усе повітря витіснене, включають піч і поступово нагрівають трубку до необхідної температури в струмені водню, пропускаючи його зі швидкістю 1–2 бульбашки за секунду. Нагрівання

ведуть до повного відновлення оксиду (як переконатися в тому, що відновлення закінчилося?). Після закінчення реакції (тобто через 20–30 хв.), вимикають піч і охолоджують вміст човника в струмені водню (чому?) до кімнатної температури. Витягають відновлений метал, зважують, розраховують вихід продукту, що вийшов.

Ні в якому разі **не можна розбирати прилад в гарячому стані**, оскільки повітря, що проникло в трубку, може утворити з воднем **вибухову суміш**.

Отримання кобальту

Для проведення реакції беруть оксид нікелю у кількості 1–1,5 г. Кобальт починає відновлюватися воднем приблизно за 120 °С, але реакція йде повільно. За температури близько 250 °С виходить кобальт, що має пірофорні властивості. Близько 400 °С і вище реакція відновлення йде легко з утворенням порошкоподібного продукту, досить стійкого щодо сухого повітря. За цієї температури реакція закінчується впродовж 2–2,5 год.; якщо ж температуру реакції підвищити до 600–700 °С, то час відновлення можна скоротити в 2–3 рази. Проте вивчення кінетики протікання процесу показує, що за 400 °С водень використовується на 98,6 %, а за 1 000 °С – тільки на 97 %.

Залежно від того, за якої температури проводиться реакція відновлення, кобальт виходить в різних модифікаціях. За 450 °С кобальт має кубічні ґратки, нижче цієї температури – гексагональну.

Отримання нікелю

Якщо відновлення проводити за 270–280 °С, виходить пірофорний нікель, а за 350–400 °С і вище – досить стійкий порошкоподібний метал. За цих температур реакція закінчується впродовж 2–2,5 год.; якщо ж температуру реакції підвищити до 600–700 °С, то швидкість реакції збільшується, і час відновлення можна скоротити в 2–3 рази.

Отримання вісмуту

Відновлення вісмуту з його оксиду Bi_2O_3 зазвичай проводять за температури 380–400 °С.

Метал виходить у сплавленому вигляді і має рожевуватий відтінок. З човника виймається легко. Отриманий метал на повітрі стійкий.

Отримання германію

Для отримання порошкоподібного металу з двоокису германію GeO_2 реакцію відновлення проводять спочатку за температури близько 600 °С, потім температуру підвищують до 800 °С і витримують за цієї температури близько 15 хв. в струмені водню.

Для отримання металу в сплавленому стані температуру підвищують до 1 000 °С і витримують деякий час за цієї температури в струмені водню. Під час відновлення невелика частина германію переганяється і осідає на внутрішній поверхні трубки, утворюючи металеве дзеркало.

Отриманий метал стійкий на повітрі, крихкий, за кольором і блиском зламу схожий на антрацит. Порошкоподібний германій темно-сірого кольору.

Отримання олова

Відновлення оксиду олова SnO_2 починається за температури близько 250 °С. При цьому утворюється переважно оксид олова (II). Початок виділення металевого олова спостерігається близько 385 °С. За 500 °С відновлення йде досить легко, з хорошою швидкістю. Метал виходить у сплавленому вигляді.

Отримання свинцю

Різні оксиди свинцю залежно від їхнього складу і способу отримання реагують з воднем за різної температури. Як проміжний продукт завжди утворюється оксид двовалентного свинцю PbO , який починає реагувати з воднем за температури 185 °С. Для прискорення процесу відновлення слід проводити його за температури 500 °С і дещо вищій.

Метал виходить в сплавленому вигляді.

Отримання цинку

Процес відновлення цинку воднем з його оксиду ZnO має деякі особливості. Реакція починається за 450 °С, тобто дещо вищій за температуру плавлення цинку, але йде з незначною швидкістю. З достатньою швидкістю реакція йде тільки за 500–550 °С.

Після охолодження цинк залишається в човнику у вигляді блискучих кульок; деяка кількість цинку відноситься до відвідного кінця реактора, де він і конденсується.

Отримання заліза

Якщо оксид заліза (III) отриманий висушуванням гідрату оксиду заліза за 110–120 °С, то він починає відновлюватися воднем за температури близько 270 °С. Процес за цієї температури протікає досить повільно, а продукт виходить пірофорним. Для відновлення 1–1,5 г оксиду заліза (III) знадобиться 1,5–2 год.

Для отримання заліза стійкішого щодо кисню повітря відновлення треба проводити за більш високих температур, приблизно близько 550–650 °С; за цих умов відновлення закінчується через 15–20 хв., залізо виходить у вигляді якнайтоншого порошку, але пірофорних властивостей вже не має. За більш високої температури (700 °С) залізо виходить у вигляді металу з губчастою поверхнею, має деяку ковкість.

1.5.2 Методики синтезу гідридів

Гідрид літію. Гідрид літію LiH отримують насиченням розплавленого літію воднем. Утворення гідриду супроводжується виділенням значної кількості тепла. Оскільки усі домішки, що містяться в літії, переходять в гідрид, літії треба заздалегідь очистити. Для цього поверхневу плівку зіскоблюють ножом, шматочки літію заливають у фарфоровій чашці ретельно висушеним ефіром і відмивають. Потім літії пінцетом переносять в човник і знову заливають висушеним і перегнаним ефіром. Човник можна легко зробити з листового заліза. Щоб видалити із заліза вуглець, який може забруднити літії, човник слід заздалегідь прожарити впродовж 6–8 годин в струмені водню за температури 900–1 000 °С.

При отриманні LiH користуються приладом, зображеним на Рис. 3. Човник з літієм, залитим ефіром, поміщають в сталеву трубку, яку вставляють у фарфорову або кварцеву трубку (реактор). Через реактор пропускають струмені сухого водню до повного видалення ефіру з човника і з приладу. Трубку повільно нагрівають до 100 °С, потім, не припиняючи струмінь водню, температуру печі поступово підвищують до 600–630 °С. Гідрид літію, що отримується за цієї температури, містить дещо меншу кількість водню порівняно з теоретично обчисленою.

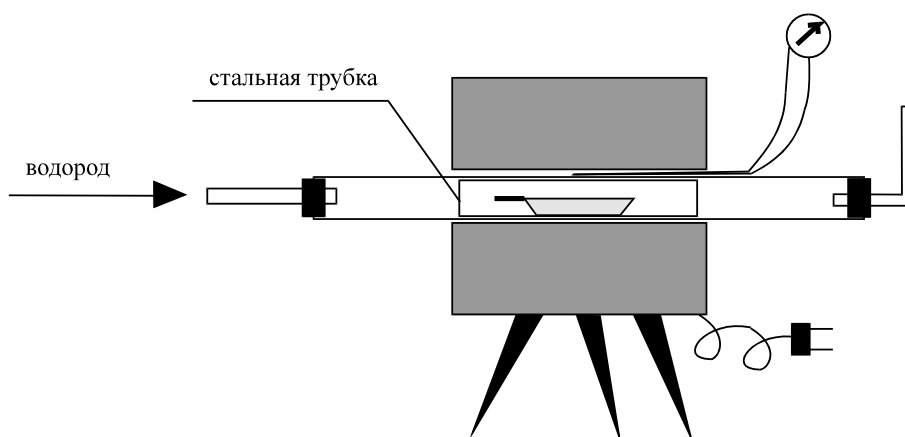


Рис. 3 – Схема установки для отримання гідридів літію і кальцію

За відсутності сталеві трубки можна проводити гідрування літію в човнику з м'якої сталі, поміщеної безпосередньо у фарфорову трубку. Проте при цьому спостерігається швидке руйнування трубки парами літію. Щоб уникнути цього реакцію проводять за нижчої температури (500–650 °С).

Взаємодія літію з не повністю очищеним воднем призводить до забруднення гідриду киснем і часто супроводжується самозайманням металу.

Отже, при отриманні чистого гідриду водень необхідно очищати ретельніше, ніж при відновленні металів з оксидів (див. Розділ 1.1).

Гідрид літію виходить у вигляді білої маси, іноді забарвленої у блакитнуватий колір розчиненим в ній металевим літієм.

Гідрид кальцію. Для отримання гідриду кальцію CaH_2 металевий кальцій, очищений від плівки, поміщають в човнику у фарфорову або кварцеву трубку і, витіснивши з приладу повітря воднем, нагрівають метал в струмені абсолютно сухого і чистого водню.

Поглинання водню починається вже за температури близько $300\text{ }^\circ\text{C}$, але швидкість реакції при цьому мала, тому гідрування краще проводити за $350\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ і закінчувати за $500\text{ }^\circ\text{C}$. Щоб отримати приблизно 3 г гідриду, реакцію потрібно проводити впродовж 1,5–2 год. Кальцій за вказаної температури залишається в твердому стані; реакція здійснюється шляхом дифузії водню в метал. Якщо кальцій для реакції узятий у вигляді великих шматочків, час гідрування треба трохи збільшити. За більш високих температур відбувається розкладання гідриду. Після закінчення гідрування гідрид охолоджують у тій же трубці в струмені водню, виймають човник і швидко переносять гідрид в посудину для запаювання. Отриманий гідрид зазвичай вкритий білим нальотом оксиду кальцію.

Гідрид кальцію безбарвний. Зберігати його слід в запайній ампулі або в склянці з пришліфованою пробкою, залитою парафіном.

1.5.3 Методика синтезу вольфрамових бронз

Для синтезу бронз початкові полівольфрамати отримують або з водних розчинів відповідних сполук, або спіканням карбонату або оксиду металу з вольфрамовим ангідридом. У другому випадку свіжопрожарену, тобто абсолютно зневоднену соду зважують в закритому бюксі і за її наважкою розраховують необхідну кількість вольфрамового ангідриду. Вольфрамовий ангідрид також необхідно прожарити за температури червоного каління. Потім зважені речовини змішують в ступці, розтирають до однорідного порошкоподібного стану і прожарюють впродовж 2–3 год. у фарфоровому або платиновому тиглі за температури $600\text{--}630\text{ }^\circ\text{C}$. Після охолодження тигля вміст його випробовують на повноту реакції. Для цього до невеликої проби (близько 0,5 г) підливають соляну кислоту. Якщо при цьому не помітне виділення бульбашок газу, реакцію можна вважати закінченою. Інакше суміш розтирають і прожарюють повторно.

Отримувати полівольфрамати можна і за більш високих температур, близько $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$; полівольфрамати плавляться, і реакція проходить дуже

швидко. Отриманий тим або іншим способом полівольфрамат розтирають у фарфоровій ступці і відновлюють в струмені водню за 620–630 °С способом, описаним вище (Розділ 1.5.1, Рис. 2).

При відновленні бівольфрамата натрію виходить продукт, забарвлений в золотистий колір з металевим блиском. Склад його може коливатися в невеликих межах; це не змінює кристалічну структуру сполук. Забарвлення сполук від цього змінюється незначною мірою.

З три-, тетра- і пентавольфраматів натрію $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{13}$ і $\text{Na}_2\text{W}_5\text{O}_{16}$, які виходять так само, як бівольфрамати, можна отримати сполуки складу $\text{Na}_2\text{W}_3\text{O}_9$, $\text{Na}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$ і $\text{Na}_3\text{W}_5\text{O}_{15}$. Ці сполуки мають відповідно пурпурно-червоне, фіолетове і синє забарвлення. Слід мати на увазі, що подальше відновлення складно побудованих вольфрамових бронз за температури близько 700 °С призводить до їхнього розкладання з виділенням металевого вольфраму і простіше побудованих вольфрамових бронз.

Можна отримати калій-вольфрамову бронзу фіолетового кольору, що відповідає формулі $\text{K}_2\text{W}_4\text{O}_{12}$, при відновленні тетравольфрамату калію воднем за 620–630 °С. Початкову речовину, тетравольфрамат калію, готують спіканням безводного поташу і вольфрамового ангідриду способом, аналогічним способу отримання полівольфраматів натрію.

1.6 Питання і завдання для самостійної роботи до модулю 1

1. У чому полягає унікальність електронної будови атома водню? Чи можна помістити водень в I або VII групу періодичної системи? За якими ознаками водень має подібність до вуглецю, і чи не можна водень помістити в IV групу періодичної системи?

2. У межах МВС і ММО зобразіть будову молекули водню. Охарактеризуйте міцність зв'язку, порівняйте з іншими двоатомними молекулами.

3. Напишіть рівняння реакцій на окислювальні і відновні властивості водню. Які з них виражені краще і чому?

4. У чому причина небезпеки при роботі з воднем?

5. Як можуть бути класифіковані гідриди різних елементів за будовою і властивостями?

6. Які термодинамічні критерії можливості відновлення металу з його оксиду воднем? Чи завжди як продукт виходить саме метал? Як впливає на ефективність процесу відновлення температура, швидкість пропускання водню, поверхня зіткнення оксиду і газоподібного водню, дисперсність порошку оксиду. Як називають метали, що отримуються цим способом?

7. Які метали можна отримати електролізом розчинів, а які – тільки електролізом розплавів? Чи можна використати метод електролізу для очищення (рафінування) металів?

8. Наведіть приклади реакцій на властивості нікелю, кобальту, вісмуту, германію, заліза і олова. Чи завжди в цих реакціях реалізується найбільш стійка міра окислення атомів і чому?

9. Порівняйте літій і кальцій за фізичними і хімічними властивостями, поясніть причини відмінностей. Наведіть приклади реакцій на властивості простих речовин.

10. Охарактеризуйте будову, реакційну здатність оксидів нікелю, кобальту, вісмуту, германію, заліза і олова. Наведіть приклади реакцій на їхні властивості.

1.7 Питання для самоконтролю до модулю 1

1. Які з лабораторних способів отримання водню дозволяють отримувати його в найбільш чистому вигляді?

2. Якими домішками забруднений водень, що отримується взаємодією сірчаної кислоти з цинком?

3. Для чого додають сульфат міді у водний розчин сірчаної кислоти при отриманні водню шляхом взаємодії сірчаної кислоти з цинком?

4. Опишіть пристрій і принцип дії апарату Кіппа.

5. Як можна очистити водень від домішок водневих сполук фосфору, миш'яку, сірки? Складіть рівняння реакцій.

6. Якими способами можна осушити водень? Чи вдається повністю позбавитися від присутності водяної пари? Чи завжди це необхідно?

7. Які існують термодинамічні критерії для оцінки можливості відновлення металів з оксидів воднем?

8. Як можна змістити рівновагу у бік утворення металу?

9. Як впливає фізичний стан оксиду на швидкість його відновлення воднем? Як впливає температура на дисперсність і реакційну здатність металів, що отримуються?

10. Чому ряд металів, відновлення яких воднем з термодинамічної точки зору є можливим, на практиці отримати не вдається?

11. Які вимоги і чому висуваються до чистоти водню при отриманні гідридів лужних і лужноземельних металів?

12. З яких матеріалів слід виготовляти прилад, в якому проводиться гідрування, і чому?

13. Що називається оксидними бронзами? У чому подібність оксидних бронз зі звичайними, металевими бронзами? Які існують способи отримання оксидних бронз?

14. Яких заходів безпеки і чому слід дотримуватися при роботі з воднем?

Проектне завдання до модулю 1

Провести відновлення воднем одного із запропонованих оксидів. Розрахувати практичний вихід. Написати рівняння реакцій, що відбивають хімічні властивості отриманого металу.

Тест підсумкового контролю до модулю 1

На виконання тестів відводиться 10 хв. Виберіть найбільш правильний, на Вашу думку, варіант відповіді і відзначте його у бланку відповідей (правильних відповідей може бути декілька!).

Оцінка тесту

«Відмінно» – 6 правильних завдань;

«Добре» – 4–5 правильних завдань;

«Задовільно» – 3 правильні завдання;

«Незадовільно» – 1–2 правильні завдання.

1. Яка реакція протікає в апараті Кіппа при отриманні водню?	
а) $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$	б) $\text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2$
в) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$	г) $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$
2. Які домішки бувають при отриманні водню взаємодією цинку з сірчаною кислотою?	
а) H_2O , H_2S , HCl	б) H_2O , H_2S , AsH_3
в) H_2O , H_2S , AsH_3 , Br_2	г) H_2O , H_2S , SbH_3 , SO_3
3. Який пристрій використовують для очищення водню?	
г) промивалка з концентрованою азотною кислотою	б) промивалка з концентрованим лужним розчином KMnO_4
в) U-подібна трубка з червоним фосфором	а) скляний пористий фільтр
4. Чому ряд металів, відновлення яких воднем з термодинамічної точки зору є можливим, на практиці отримати не вдається?	
а) оскільки утворюються оксиди	б) через низькі температури кипіння продукт випаровується
в) занадто високі температури плавлення металів	г) дуже мала швидкість процесу

5. Яка установка використовується для відновлення оксидів воднем?	
а) муфельна електрична піч, фарфоровий тигель	б) трубчаста електрична піч, фарфорова трубка і фарфоровий човник
в) U-подібна скляна трубка і спиртівка	г) трубчаста електрична піч, фарфорова трубка і платиновий човник
6. Чому процеси отримання металів за допомогою водню проводять за температур більше 500–600 °С?	
а) за низьких температур швидкість процесів мала	б) за низьких температур рівновага зміщена вліво
в) за невисоких температур виходять метали в пірофорному стані	г) за низьких температур утворюються оксиди в проміжному ступені окислення

Бланк відповідей

1	2	3	4	5	6

Модуль 2. ОТРИМАННЯ БЕЗВОДИХ ХЛОРИДІВ

Комплексні цілі: знати способи отримання хлору і правила роботи з хлором, фізичні і хімічні властивості хлору; знати способи отримання безводних галогенідів; їхні фізичні і хімічні властивості; уміти збирати установку для хлорування простих речовин, нейтралізувати надлишок хлору.

2.1 Теоретична частина

Особливості синтезу галогенідів з простих речовин

Метод отримання галогенідів з металів (і неметалів) та вільних галогенів полягає в спільному нагріванні простих речовин в атмосфері відповідного галогену. Метал або неметал найчастіше беруть в твердому стані (рідше – у розплавленому стані). Інший компонент реакції – галоген – зазвичай застосовується у вигляді газу. Рідкі галогени або їхні розчини в органічних речовинах або рідких галогенідах застосовуються дуже рідко.

З галогенів найбільш активним окисником, як відомо, виступає фтор. Проте з металами реакції фторування йдуть з невеликою швидкістю. Більшість фторидів металів мають порівняно високу температуру випаровування, і на поверхні металів утворюються щільні захисні плівки фторидів, які перешкоджають подальшій дії фтору на основну масу металу. Безводні фториди рідко отримують фторуванням металів, оскільки є інші, простіші і швидші способи, наприклад, дія фтору на хлориди або висушування кристалогідратів фторидів у струмені фтористого водню. При фторуванні зазвичай користуються платиновими приладами, попри те, що за високих температур платина взаємодіє з фтором, утворюючи в деякій кількості фториди. Досить стійкі щодо фтору деякі сплави (наприклад, монель–метал), якими часто замінюють платину при виготовленні приладів для фторування. Найбільш стійким матеріалом щодо фтору є родій, проте через велику вартість цього матеріалу прилади з нього виробляють рідко.

Реакції хлорування не пов'язані з вищезазначеними труднощами, здійснюються простіше і широко застосовуються для отримання безводних хлоридів, за винятком хлоридів найбільш активних металів і благородних металів.

Реакції бромовання і йодування проходять з виділенням меншої кількості тепла, порівняно з хлоруванням, і спокійніше. Проте проводити ці реакції дещо важче, оскільки необхідно забезпечити подання в реактор пари бромового або йодового. Зазначені ускладнення можна подолати, користуючись при

галогенуванні деякими індиферентними газами (азотом, вуглекислим газом) як носіями і розчинниками галогенів. Деякі броміди і йодіди, наприклад сурми, олова і вісмуту, можна приготувати тривалим настоюванням металів з розчинами йоду або бромру в органічних розчинниках. Реакції добре йдуть в тих випадках, коли отриманий галогенід розчиняється в органічному розчиннику, з якого продукт потім викристалізовують. Як середовище можна брати також і рідкі галогеніди.

Початкові метали і неметали можуть містити домішки, наприклад оксиди; крім того, в реакційній простір можуть потрапити разом з галогенами або внаслідок негерметичної приладу кисень і пари води, під дією яких вже під час реакції можуть утворитися оксиди. Якщо оксиди не вступають в реакцію з галогеном і не перетворюються на галогеніди (а саме так найчастіше і буває, оскільки оксиди зазвичай міцніше за галогеніди), то вони переходять в продукт реакції і забруднюють його.

Якщо елемент, що галогенують має декілька мір окислення, то можливе виникнення побічних реакцій між галогенідами, що утворилися, і речовинами, що галогенують, оскільки останні є сильними відновниками відносно вищих галогенідів. Так, при хлоруванні заліза і хрому зазвичай отримують трихлориди. Проте якщо узяти метали в порошкоподібному вигляді і пропускати хлор через шар такого порошку дуже повільно, то виходять відповідні діхлориди, які є продуктами взаємодії трихлоридів з вільними металами.

Отримані галогеніди, як правило, розчиняють або адсорбують галоген. Для видалення останнього застосовуються як фізичні, так і хімічні методи. Для очищення галогенідів, тиск пари яких за 100–150 °С невеликий, продукт нагрівають у струмені сухого індиферентного газу (азоту або вуглекислого газу). При очищенні галогенідів елементів, які в умовах досліду не змінюють своєї валентності, пропускають пари отриманого галогеніду над відповідним розжареним металом (неметалом). Цей метод особливо зручний для очищення галогенідів, що мають значний тиск пари за помірних температур.

Особливості синтезу галогенідів з оксидів металів

Реакції галогенування оксидів за високих температур є оборотними. Стан рівноваги визначається співвідношенням концентрацій кисню і галогену в газовій фазі. Діючи надлишком галогену і безперервно видалюючи кисень із зони реакції, можна без залишку змістити рівновагу у бік утворення галогеніду. Дослідні дані з галогенування оксидів, а також термодинамічні дані дають можливість встановити деякі загальні закономірності.

У ряді галогенів активність їхньої дії на оксиди знижується від фтору до йоду. При взаємодії з фтором багато оксидів порівняно легко утворюють фториди, при дії ж йоду на оксиди можна отримати йодид тільки в окремих випадках.

Таблиця 2

Термодинамічні константи хлоридів (298 К)

Оксид	$\Delta H_{\text{утв.}}$, кДж/моль	$\Delta G_{\text{утв.}}$, кДж/моль	S Дж/(моль·К)
CuCl ₂	-215,6	-171,4	108,1
BiCl ₃	-379,0	-313,1	172
CrCl ₃	-570,3	-500,7	124,7
PbCl ₂	-359,8	-314,05	134,3
CoCl ₂	-325,5	-22,4	106,3
NiCl ₂	-304,2	-258	98,07
MnCl ₂	-481,2	-440,4	118,2
GeCl ₄	-569	-497	251
FeCl ₃	-396,23	-340,16	145,6
SnCl ₄	-528,9	-457,7	299,6
ZnCl ₂	-415,05	-369,4	111,5
LiCl	-408,3	-384,0	59,3
NaCl	-411,1	-384,0	72,12
KCl	-435,9	-408,0	82,56
TiCl ₄	-804,2	-737,4	252,4
BCl ₃	-427,1	-387,2	206
AlCl ₃	-704,2	-628,6	109,3

Здатність оксиду до галогенування можна до певної міри оцінити за допомогою термодинамічних розрахунків. У Табл. 2 наведені термодинамічні константи для хлоридів. Використовуючи дані Табл. 1 та Табл. 2, можна розрахувати термодинамічну можливість хлорування оксидів. З розрахунків видно, що хлориди ряду елементів за температури 25 °С стійкіші, ніж оксиди. Дійсно, оксиди лужних металів під дією хлору дуже легко переходять в хлориди; зворотний же перехід практично не можливий. У стані рівноваги за високих температур в газовій фазі знаходиться велика кількість кисню і незначна кількість хлору. Оксиди інших металів переходять у хлориди під дією хлору значно важче, і під час хлорування газова фаза містить при рівновазі значну кількість хлору.

Перехід багатьох оксидів в хлориди при дії на них хлору термодинамічно вірогідний при помірному нагріванні і навіть за кімнатної температури, але швидкості реакцій при цьому незначні і збільшуються з підвищенням температури. Практично доводиться у кожному окремому випадку підбирати

оптимальну температуру хлорування, за якої константа рівноваги і швидкість реакції були б найбільш сприятливими для отримання відповідного хлориду.

Хлорування стійких оксидів проводять за присутності речовин, що є кисеньвіднімаючими агентами. З них практично найзручніше застосовувати вугілля. При хлоруванні оксидів вугілля окислюється головним чином до оксиду вуглецю (II), який з хлором (за його надлишку) дає фосген. Якщо хлор пропускається через суміш оксиду з надміром вугілля повільно, зміст фосгену в газах, що відходять, зменшується, а зміст вільного оксиду вуглецю збільшується. Вугілля зручне для практичного застосування не лише тим, що, окислюючись, дає гази, які легко виводяться зі сфери реакції, але ще і тому, що в умовах хлорування, на відміну від інших речовин, що віднімають кисень, сам вуглець практично не хлорується.

Для хлорування застосовують, окрім хлору, також тетрахлорид вуглецю, фосген і хлориди сірки, тобто речовини, в яких є елемент-відновник, що віднімає під час реакції кисень від оксиду металу; витіснення кисню з оксидів хлором тим самим полегшується. Замість хлору можна для хлорування оксидів застосовувати також хлористий водень. При цьому виділяються пари води, які струмом хлористого водню відносяться з реакційного простору. Хлорування хлористим воднем збільшує вихід хлоридів; до того ж і реакція за цих умов йде за нижчої температури. Проте цей метод рідко застосовується, оскільки у багатьох випадках отримані хлориди містять сліди вологи і забруднені оксихлоридами.

Реакції бромовання і особливо йодування оксидів здійснюються набагато важче і мають обмежене застосування. Проводяться вони зазвичай за присутності вугілля. Найбільш стійкі оксиди (наприклад, оксиди кремнію, алюмінію) прямому йодуванню взагалі не піддаються, і відповідні йодиди отримують шляхом взаємодії простих речовин.

2.2 Практична частина

Техніка безпеки при роботі з хлором

У ході проведення експерименту, а також при розборі установок треба дотримуватися правил роботи з хлором. Усі роботи з хлором повинні проводитися у витяжній шафі. У разі отруєння постраждалого слід негайно вивести на свіже повітря і вжити наступних заходів: дати понюхати розбавлений розчин аміаку, етиловий спирт і покласти холодні компреси на груди і горло. У разі серйозного отруєння викликати швидку допомогу. Посуд

після отримання в ній хлору також вимагає особливих способів відмивання. Для нейтралізації залишків хлору використовують розчин тіосульфату, який називають «антихлором» (складіть рівняння реакції). Від залишків перманганату калію і оксиду марганцю можна відмити посуд за допомогою щавлевої кислоти (напишіть рівняння реакції).

Методика синтезу хлоридів кобальту, нікелю і хрому з простих речовин

Збирають прилад за Рис. 4. У колбі Вюрца отримують хлор, для цього в колбу поміщають 50 г перманганату калію, а в краплинну воронку наливають концентровану соляну кислоту (згадайте також інші способи отримання хлору, напишіть рівняння реакцій). Хлор послідовно пропускають через промивалки з водою (навіщо?) і концентрованою сірчаною кислотою (для чого?). Промивалки з'єднують з фарфоровою трубкою, поміщеною в трубчасту піч. Система за допомогою трійника з'єднується з апаратом Кіппа, в якому виходить вуглекислий газ (напишіть рівняння реакції). Надлишок хлору, що пропускається, поглинають лугом (як взаємодіє хлор з лугами на холоді і при нагріванні; складіть рівняння реакцій), для цього на виході з печі ставлять склянку з розчином лугу, як це показано на Рис. 4. Хлорид кобальту дуже гігроскопічний, тому на виході з печі необхідно поставити також U-подібну трубку, заповнену хлоридом кальцію; у разі хлоридів нікелю і хрому це необов'язково.

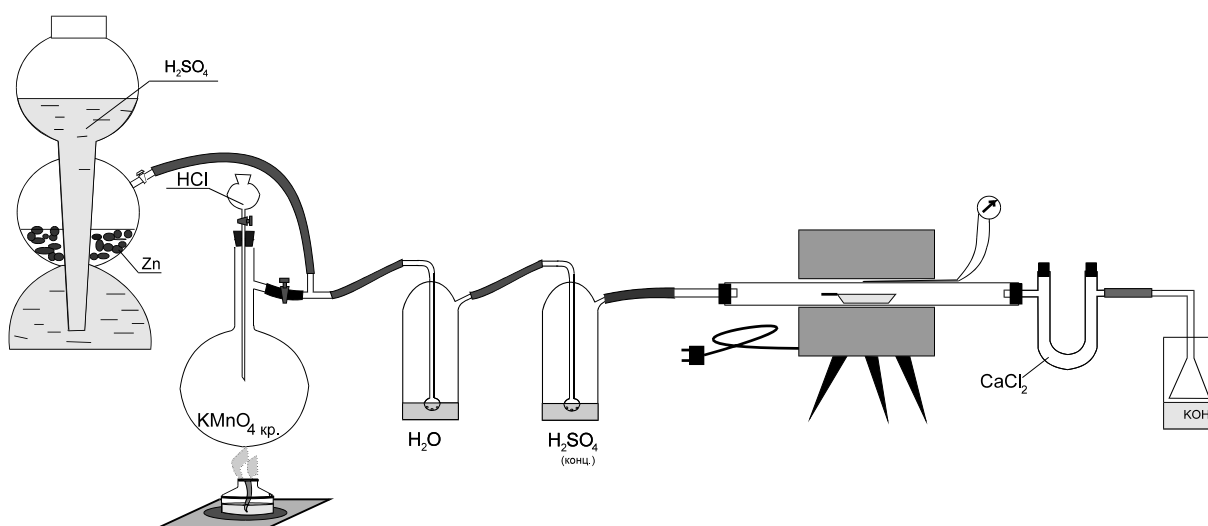


Рис. 4 – Схема установки для синтезу хлоридів нікелю, кобальту та хрому з простих речовин

2–3 г грубодисперсного порошку металу насипають у фарфоровий човник і поміщають в піч в зону нагріву. Пропускаючи вуглекислий газ, установку перевіряють на герметичність (як це зробити?). Після цього впродовж 10–15 хв. через систему пропускають хлор до повного витіснення повітря і тільки тоді включають піч (чому?).

Хлорування кобальту і нікелю проводять за температури 600–800 °С впродовж 1–1,5 год.; хлорування хрому проводять за більш високої температури, 900 °С, впродовж 1–1,5 год.; одночасно з хлоруванням здійснюється сублімація препарату.

Охолоджують піч в струмені хлору, після охолодження хлор витісняють вуглекислим газом. Препарат висипають з фарфорової трубки, негайно переносять до сухої склянки, ретельно закупорюють і парафінують.

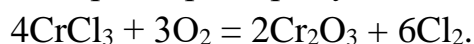
Хлориди нікелю і кобальту утворюють блискучі, м'які на дотик, злегка зігнуті кристалічні лусочки відповідно золотисто-жовтого і небесно-блакитного кольору. Хлориди розчиняються у воді і спирті, при цьому колір розчину змінюється (як і чому?). Хлориди гігроскопічні, легко утворюють кристалогідрати (який їхній склад і колір, чому він відрізняється від забарвлення безводних хлоридів).

Безводний хлорид хрому переганяється в струмені хлору за високих температур і утворює червоно-фіолетові кристали у вигляді блискучих листочків. Він у край повільно розчиняється у воді і спирті. За присутності CrCl_2 та інших відновників розчинення прискорюється, при цьому виходить темно-зелений розчин хлориду хрому (чому забарвлення безводного хлориду відрізняється від забарвлення розчину і кристалогідрату? чому при нагріванні водного розчину хлориду хрому його забарвлення змінюється).

Якщо нагрівати безводний хлорид хрому за відсутності хлору в інертній атмосфері, то відбувається часткове розкладання його згідно з реакцією:



При нагріванні на повітрі хлорид хрому окислюється:



Методика синтезу хлориду олова (IV) з простих речовин

Зібрати прилад за Рис. 5. Увесь посуд має бути абсолютно сухим (чому?). У колбу Вюрца місткістю 25 мл покласти 4–5 г металевого олова або 6–8 г безводного хлориду олова (II). Пропустити через прилад струмінь сухого хлору. Коли колба з оловом заповниться хлором, злегка підігріти її. Що спостерігається? Нагрівання продовжувати тільки у тому випадку, якщо

реакція припиниться. Відігнати отриманий хлорид олова (IV) у відтягнуту пробірку і запаяти.

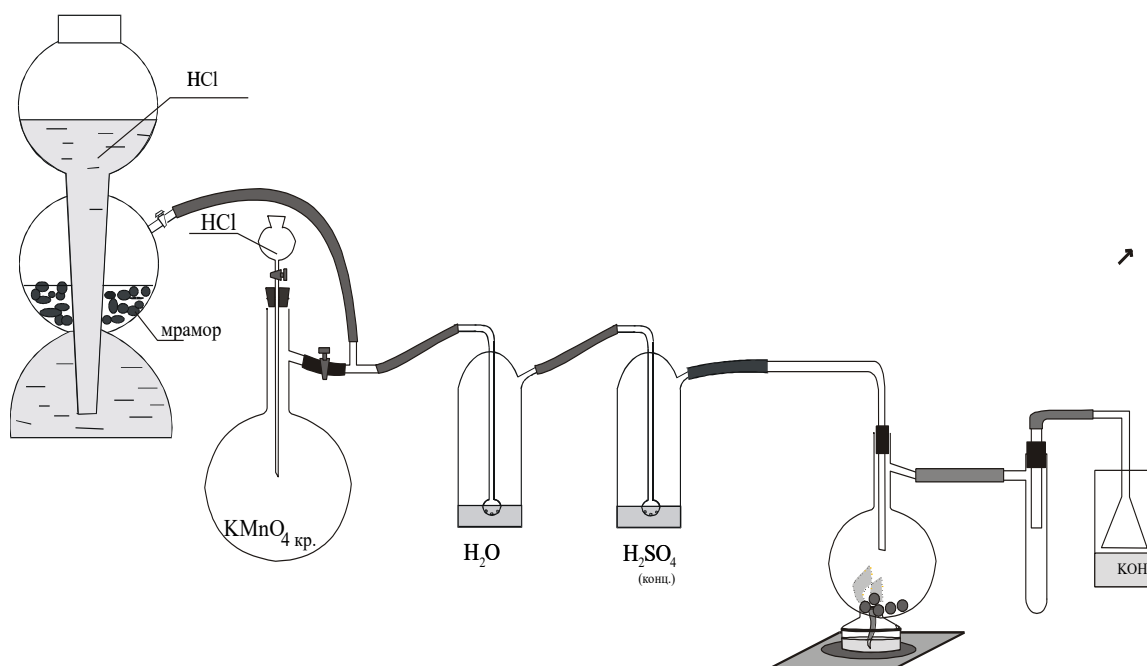


Рис. 5 – Пристрій для хлорування олова

Хлорид олова є молекулярною речовиною і є безбарвною рідиною, що димить на повітрі внаслідок гідролізу (складіть рівняння). На відміну від тетрахлориду титану, гідроліз хлориду олова оберненим (до чого?).

Методика синтезу хлоридів хрому і титану з оксидів

Хлорид хрому. Розтерти в тонкий порошок в ступці 5 г деревного вугілля, змішати з 12,5 г оксиду хрому (III), додати густий крохмальний клейстер і зробити з суміші кульки діаметром 5 мм. Кульки покласти на глиняну тарілку і висушити в сушильній шафі за температури 110–120 °С, потім помістити в залізний тигель, засипати вугільним порошком, закрити кришкою і прожарити.

Далі зібрати прилад за Рис. 4 і проводити синтез хлориду хрому так само, як з простих речовин. Сухі кульки помістити у фарфорову або кварцеву трубку в зону нагріву печі і провести хлорування за 750–800 °С впродовж години. Хлорид хрому (III) переганяється, тому необхідно стежити за тим, щоб вихідний отвір трубки не було забито продуктом реакції. Охолодити прилад в струмені вуглекислого газу. Вийняти продукт з трубки і механічно відокремити від вугілля, що не вступило в реакцію.

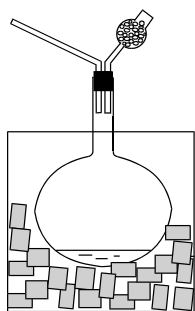


Рис. 6 – Колба-приймач для отримання тетрахлориду титану

Хлорид титану (IV). Зважити 5 г двоокису титану, 2 г розтертого в порошок вугілля, 2 г декстрину і ретельно їх перемішати. Змочити отриману масу невеликою кількістю води і, розмішуючи скляною паличкою, приготувати з неї кульки розміром з горошину. Кульки сушити на керамічній тарілці в сушильній шафі за температури 150–200 °С впродовж 3–5 год., а потім обережно перекласти їх в тигель і засипати великим шаром подрібненого вугілля. Закрити тигель кришкою або шматком азбесту і прожарити в муфельній печі за температури 500–600 °С впродовж 30–40 хв.

Охолодити кульки в ексикаторі і швидко перенести в кварцеву трубку приладу для хлорування (Рис. 4). У схему установки, зображену на Рис. 4, внести наступну зміну: замість U-подібної трубки з хлоридом кальцію приєднати колбу-приймач, занурену в склянку з льодом і забезпечену повітряним холодильником і хлоркальцієвою трубкою (навіщо?) (Рис. 6). Ще раз просушити суміш в струмені чистого сухого вуглекислого газу за температури 500–600 °С до тих пір, доки у вихідного отвору кварцевої трубки не перестане конденсуватися водяна пара. Витіснити вуглекислий газ струменем сухого хлору і, підтримуючи температуру в печі близько 600 °С, пропустити через систему сильний струмінь хлору (що відбувається? написати рівняння реакції).

Коли закінчиться конденсація тетрахлориду титану, охолодити піч до 200–300 °С, не припиняючи пропускання хлору, потім витіснити хлор струменем сухого вуглекислого газу, швидко зняти колбу-приймач і закрити її пробкою.

Тетрахлорид титану – безбарвна рідина, що димить на повітрі внаслідок безповоротного гідролізу.

2.3 Питання і завдання для самостійної роботи до модулю 2

1 Зобразіть в межах МВС будову молекул хлору і фтору. Яка з молекул має більшу енергію хімічного зв'язку і чому?

2 Наведіть реакції, які максимально повно розкривають хімічні властивості хлорної води.

3 Наведіть приклади реакцій на окислювальні і відновні властивості хлору. Які з них виражені сильніше і чому? Як і чому ці властивості змінюються за підгрупою галогенів?

4 Як отримують хлор в лабораторії і в промисловості? Як відмивають посуд після використання перманганату при лабораторному способі отримання хлору? Що називають «антихлором»? Наведіть рівняння реакцій.

5 У чому полягають принципові відмінності у будові безводних хлоридів кобальту, нікелю, хрому і відповідних кристалогідратів? На яких властивостях і чому це відбивається?

6 Який з галогенідів – хлорид титану (IV) або хлорид олова (IV) – гідролізується оборотно і чому?

7 У яких агрегатних станах зазвичай знаходяться метал (неметал) і галоген при отриманні галогенідів з простих речовин? Чому фторування часто важко здійснити, незважаючи на найбільшу окислювальну активність фтору? Які особливості отримання бромідів і йодидів? Як завжди відділяють домішки, що знаходяться в початкових препаратах?

8 Як можна змістити рівновагу при отриманні галогенідів з оксидів дією галогенів у бік продуктів (ці реакції, як правило, оборотні)? Які термодинамічні критерії можливості проведення галогенування оксидів? Як з точки зору теорії хімічного зв'язку можна оцінити можливість заміни кисню на хлор? Чому при проведенні хлорування оксидів часто застосовують вугілля?

9 Чому зневоднення кристалогідратів як спосіб отримання безводних галогенідів застосовується досить рідко? Як змінюється стійкість галогенідів щодо кисню і пари води при переході від фторидів до йодидів, від галогенідів s-металів до галогенідів d-металів? Як це можна пояснити з позицій теорії хімічного зв'язку?

10 Які відновники використовуються при отриманні нижчих галогенідів з галогенідів того ж елемента вкрай окислення? Наведіть приклади.

2.4 Питання для самоконтролю до модулю 2

1. У чому полягають труднощі при проведенні фторування?
2. Чому проведення реакцій хлорування не викликає таких труднощів, як фторування?
3. У чому особливості бромовання і йодування? Чи завжди вдається отримати чистий продукт реакції і чому? Як здійснюється очищення продукту?
4. Як можна змістити рівновагу при проведенні реакцій галогенування оксидів? Які з галогенідів легше виходять з оксидів і чому?
5. Як з термодинамічної точки зору можна оцінити можливість проведення реакції хлорування оксиду? Навіщо рекомендується при хлоруванні використати деревне вугілля? У чому переваги цього методу?
6. Які хлоруючі агенти, окрім хлору, використовуються при хлоруванні? У чому особливості їхнього використання?
7. Яких заходів безпеки слід дотримуватися при роботі з хлором? Як відмити посуд після отримання хлору?

Проектне завдання до модулю 2

Провести хлорування будь-якого металу (використати той метал, який отримували раніше). Розрахувати практичний вихід. Написати рівняння реакцій, що відбивають хімічні властивості отриманої речовини.

Тест підсумкового контролю до модулю 2

1. Чим можна хлорувати метали і неметали?	
а) Cl_2 , HCl , CCl_4	б) Cl_2 , NaCl , Cl_2O
в) Cl_2 , COCl_2 , CCl_4	г) COCl_2 , Cl_2O_7 , KClO_4
2. Який окисник краще використати для отримання хлору з соляної кислоти?	
а) перманганат калію	б) діоксид марганцю
в) сірчану кислоту	г) біхромат калію
3. Чим забруднений хлор, отриманий окисленням соляної кислоти перманганатом калію?	
а) H_2O , O_2 , HCl	б) O_2 , H_2O
в) O_2 , HCl	г) CO_2 , KMnO_4

4. Навіщо при хлоруванні за лабораторних умов використовують апарат Кіппа з CO₂?	
а) для взаємодії з домішками, що забруднюють хлор	б) для витіснення хлору після охолодження для осушення системи
в) для перевірки на герметичність	г) для осушення системи
5. Розчин якої речовини застосовують для поглинання надлишку хлору?	
а) KMnO ₄	б) H ₂ SO ₄
в) KI	г) KOH
6. Який продукт виходить при хлоруванні: хрому, кобальту, титану?	
а) CrCl ₂ , CoCl ₂ , TiCl ₂	б) CrCl ₂ , CoCl ₂ , TiCl ₂
в) CrCl ₃ , CoCl ₂ , TiCl ₄	г) CrCl ₃ , CoCl ₃ , TiCl ₄

Бланк відповідей

1	2	3	4	5	6

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 1988. – 576 с.
2. Брауэр Г. Руководство по препаративной неорганической химии / Г. Брауэр. – М.: Мир, 1985. – 898 с.
3. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ / П. И. Воскресенский. – М.: Химия, 1973. – 65 с.
4. Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. – М.: Госхимиздат, 1974. – 408 с.
5. Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу / Н. Г. Ключников. – М.: Высш. шк., 1965. – 392 с.
6. Коттон Ф. Современная неорганическая химия: в 3-х Ч. / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1969.
7. Некрасов Б. В. Основы общей химии: в 2-х Т. / Б. В. Некрасов. – Т. 1. – М.: Химия, 1972. – 656 с., Т. 2. – М.: Химия, 1973. – 688 с.
8. Неорганическая химия: в 3-х Т. / под ред. ак. Ю. Д. Третьякова. – М.: Академия, 2004–2007.
9. Практикум по неорганической химии / под ред. В. И. Спицына. – М.: МГУ, 1976. – 288 с.
10. Практикум по неорганической химии / под ред. Ю. Д. Третьякова. – М.: Академия, 2004. – 108 с.
11. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л.: Химия, 1978. – 432 с.
12. Уэллс А. Структурная неорганическая химия: в 3-х Т. / А. Уэллс. – М.: Мир, 1987.
13. Химическая энциклопедия: в 5-ти Т. / И. Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1988–1988.

Навчальне видання

Розанцев Георгій Михайлович
Борисова Катерина Володимирівна

СИНТЕЗ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Навчально-методичний посібник

Редактор
Технічний редактор

А. О. Цяпало
Т. О. Важеніна

Підписано до друку 06.07.2016
Формат 60 x 84/16. Папір офсетний.
Друк – цифровий. Умовн. друк. арк. 2,32
Тираж 40 прим. Зам. 61

Донецький національний університет (Вінниця)
21021, м. Вінниця, 600-річчя, 21
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру
серія ДК № 1854 від 24.06.2004