

Ю.В. Карякин, И.И. Ангелов

Чистые химические вещества

**Руководство по приготовлению неорганических
реактивов и препаратов в лабораторных
условиях**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 54
ББК 24
Ю11

Ю11 **Ю.В. Калякин**
Чистые химические вещества: Руководство по приготовлению неорганических реагентов и препаратов в лабораторных условиях / Ю.В. Калякин, И.И. Ангелов – М.: Книга по Требованию, 2024. – 408 с.

ISBN 978-5-458-45265-6

Книга представляет собой 4-е переработанное и дополненное издание практического руководства по приготовлению чистых химических препаратов, в основном неорганических. Помимо методик синтеза и очистки приводятся важнейшие физические и химические характеристики веществ. В новом издании в отличие от предыдущего несколько расширен ассортимент реагентов, обновлены методики синтеза, кроме того, в водной части изложены основные современные методы получения чистых веществ. Книга предназначена для широкого круга читателей, занимающихся экспериментальной работой в различных областях химии. Она может служить также учебным пособием для студентов вузов и учащихся техникумов при работе в лабораториях неорганической и неорганического синтеза. Издание четвертое, переработанное и дополненное.

ISBN 978-5-458-45265-6

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2024
© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2024

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригиналe, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первозданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.

Ванадил	Кадмий
сернокислый 78	сернокислый 117
хлористый 79	углекислый 118
Висмут	уксуснокислый 118
азотнокислый 80	хлористый 119
— основной 81	Кали
окись 81	едкое 125
хлористый 82	Калий
Вода 83	азотистокислый 120
бромная 76	азотнокислый 121
известковая 149	борофтористоводородный 122
сероводородная 339	бромистый 123
хлорная 382	бронноватокислый 124
Водород 84	гидроокись 125
бромистый 165	двуихромовокислый 126
иодистый 169	железистосинеродистый 126
многосернистый 87	железосинеродистый 127
перекись 88	иодистый 128
фтористый 197	подноватокислый 130
хлористый 186	— кислый 130
Вольфрам трехокись 52	иодпокислый 131
Гидразин 90	марганцовистокислый 132
гидрат 91	марганцовокислый 133
сернокислый 92	надсернокислый 133
солянокислый 93	пиросернистокислый 135
Гидроксилиамин	пиросернокислый 136
сернокислый 94	пиросурьмянокислый кислый 136
солянокислый 95	роданистый 137
Железо 95	сернокислый 138
бронистое 98	— кислый 138
бронное 99	тиоуглекислый 139
закись-окись 100	углекислый 139
хлористое 106	— кислый 140
хлорное 108	фосфорнокислый двузамещен-
Железо(II)	ный 141
сернистое 102	— однозамещенный 140
сернокислое 104	фтористый 142
Железо(II, III) окись 100	— кислый 142
Железо(III)	хлористый 143
азотнокислое 96	хлорноватокислый 144
гидроокись 99	хлорнокислый 144
окись 101	хромовокислый 145
сернокислое 105	цианистый 146
Золото 110	щавелевокислый 147
Известь	Калий-натрий
белильная 111	виннокислый 134
натронная 111	углекислый 135
хлорная 111	Кальций
Иод 112	азотнокислый 148
однохлористый 114	гидроокись 149
пятиокись 53	окись 150
треххлористый 114	сернистый 151
Кадмий 114	сернокислый 151
азотнокислый 115	углекислый 152
окись 116	уксуснокислый 153
	фтористый 153
	хлористый 154
	Карбосиликаль 155
	Квасцы 156
	алюмоаммонийные 156

Квасцы	
аломокалиевые	157
железоаммонийные	158
хромокалиевые	158
Кислород	159
Кислота	
азотная	162
борная	164
бромистоводородная	165
бронноватая	167
вольфрамовая	168
золотохлористоводородная	169
иодистоводородная	169
иодная	170
иодноватая	171
Каро	178
кремневая	173
кремневольфрамовая	174
кремнемолибденовая	175
кремнефтористоводородная	176
марганцоватистая	225
метаборная	165
метаfosфорная	176
молибденовая	177
мононадсерная	178
мышьяковая	179
нитрозилсерная	179
оловянная	181
ортоборная	164
ортофосфорная	192
пиросерная	182
пирофосфорная	182
плавиковая	197
платинохлористоводородная	183
селенистая	184
селеновая	185
серная	185
силильная	203
соляная	186
теллуровая	190
уксусная	190
урановая	191
фосфористая	192
фосфорная	192
фосфорноватая	193
фосфорноватистая	194
фосфорновольфрамовая	195
фосфорномолибденовая	196
фтористоводородная	197
хлористоводородная	186
хлорная	198
хлорноватая	201
хлорноватистая	202
хлорсульфоновая	202
цианистоводородная	203
щавелевая	205
Кобальт двуххлористый	208
Кобальт трехфтористый	212
Кобальт(II)	
азотнокислый	206
Кобальт (II)	
гидроокись	207
сернокислый	211
углекислый	213
уксуснокислый	213
Кобальт(III)	
гексамминохлорид	207
окись	210
Крахмал растворимый	214
Кремний двуокись	214
Литий	
алюмогидрид	215
сернокислый	215
углекислый	216
хлористый	216
Магнезиальная смесь	217
Магний	
азотнокислый	217
окись	218
перекись	218
сернокислый	219
углекислый	220
— основной	220
уксуснокислый	221
хлористый	221
хлорнокислый	222
Марганец(II)	
азотнокислый	223
окись	224
сернокислый	226
углекислый	226
— основной	229
хлористый	229
Марганец(IV) окись	225
Медь	230
бромистая	232
бронная	232
иодистая	234
хлористая	240
хлорная	241
Медь(I) окись	235
Медь(II)	
азотнокислая	231
гидроокись	232
окись	236
сернокислая	237
углекислая основная	238
уксуснокислая	239
Молибденовая жидкость	40
Молибден трехокись	53
Мышьяк	242
пятиокись	55
трехокись	54
трехсернистый	242
треххлористый	243
Натр едкий	253
Натрий	243

Натрий	Никель (II)
азотистокислый 245	азотнокислый 288
азотнокислый 246	никель (II)
амальгама 246	сернокислый 291
амид 247	углекислый основной 291
борнокислый 249	хлористый 292
бромистый 250	никель(III) окись 290
виннокислый 251	никель-аммоний сернокислый 289
— кислый 251	
висмутовокислый 251	Озон 293
вольфрамовокислый 252	Олово 295
гидроокись 253	хлористое 298
гидросернистокислый 255	хлорное 299
двухромовокислый 256	Олово(II)
иодистый 257	окись 296
иоднокислый кислый 258	сернокислое 297
кремнекислый 259	Олово(IV)
кремнефтористый 260	окись 296
метаванадиевокислый 260	сернистое 297
метамышьяковистокислый 261	сернокислое 298
метаниобиевокислый 262	Палладий хлористый 301
метаfosфорнокислый 262	Платина 302
муравьинокислый 263	хлористая 303
мышьяковокислый 266	хлорная 303
надборнокислый 263	Пергидроль 88
надсернокислый 264	
нитропруссидный 265	Ртуть 304
ортованадиевокислый 266	бромистая 308
ортомышьяковокислый 266	бромная 308
перекись 267	иодистая 309
пиросернистокислый 268	иодная 309
пиросернокислый 269	хлористая 314
пирофосфорнокислый 269	хлорная 314
— двузамещенный 270	Ртуть(I)
пятисернистый 270	азотнокислая 306
сернистокислый 271	окись 310
— кислый 272	сернокислая 312
сернистый 272	Ртуть(II)
серноватистокислый 273	азотнокислая 307
сернокислый 274	окись 311
— кислый 275	сернистая 311
тетраборнокислый 249	сернокислая 313
углекислый 275	уксуснокислая 313
— кислый 276	Свинец 315
уксуснокислый 277	амальгама 316
фосфорноватистокислый 278	иодистый 318
фосфорновольфрамовокислый 280	хлористый 324
фосфорнокислый 283	Свинец(II)
— двузамещенный 282	азотнокислый 316
— однозамещенный 281	гидроокись 317
фосфорномолибденовокислый 283	окись 318
фтористый 284	сернистый 321
хлористый 285	сернокислый 322
хлорноватистокислый 285	углекислый 322
хлорноватокислый 286	— основной 323
хлорнокислый 287	уксуснокислый 323
щавелевокислый 288	хромовокислый 325
Натрий-аммоний фосфорнокислый 248	Свинец(II, IV) окись 319
Натрий-кобальт (III) азотисто-	Свинец(IV) окись 320
кислый 258	

Селен 325
двуокись 56
Сера 327
бромистая 328
двуокись 56
трехокись 58
хлористая 329
шестифтористая 329
Серебро 330
азотистокислое 333
азотнокислое 333
бромистое 334
двухромовокислое 335
иодистое 335
окись 336
сернокислое 336
фтористое 337
хлористое 337
хромовокислое 338
Сероводород 338
Сероуглерод 340
Силикагель 173
Соль Мора 340
Стронций
азотнокислый 341
гидроокись 342
сернистый 342
углекислый 343
хлористый 344
Сульфурил хлористый 345
Сурник свинцовый 319
Сурьма 346
пятиокись 61
пятисернистая 347
пятихлористая 348
трехокись 60
трехбромистая 349
трехсернистая 349
трехфтористая 350
треххлористая 351
хлористая основная 352
Таллий(I) азотнокислый 352
Теллур
двуокись 61
трехокись 62
Тионил хлористый 353
Титан
треххлористый 355
четырехбромистый 357
четыреххлористый 358
Титан(III) сернокислый 355
Титан(IV) окись 354
Торий (IV)
азотнокислый 358
окись 359
сернокислый 359
Углерод 360
двуокись 361
окись 362

Углерод
хлорокись 368
четыреххлористый 363
Уголь активный 361
древесный 360
кровяной 361
сахарный 361
Уран(V, VI) окись 364
Уран(VI) окись 365
Уранил
азотнокислый 366
гидроокись 191
окись 365
сернокислый 367
уксуснокислый 367
Ферригель 100
Фосген 368
Фосфорный иодистый 368
Фосфор 370
бромокись 371
пятибромистый 373
пятиокись 63
пятихлористый 373
трехбромистый 375
трехиодистый 376
трехокись 376
трехсернистый 378
треххлористый 378
хлорокись 380
Фтор 381
Хлор 382
Хром 384
хлористый 389
хлорный 390
Хром(II)
азотнокислый 385
гидроокись 386
окись 388
сернокислый 388
Хром(VI) окись 64
Царская водка 392
Церий(III) сернокислый 395
Церий(IV) окись 394
Церий-аммоний азотнокислый 393
Цинк 396
азотнокислый 397
амальгама 398
гидроокись 399
иодистый 399
окись 400
сернистый 401
сернокислый 402
углекислый 403
уксуснокислый 403
фосфористый 405
фосфорнокислый 406
хлористый 406
Цинк-аммоний хлористый
Цинк-уранил уксуснокислый 404

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ И ИХ ОЧИСТКА

Успехи химии за последние десятилетия исключительно велики и не менее значителен технический прогресс в области чистых веществ. За 30—40 лет изменилось в корне само понятие о чистом веществе (в частности, о «химически чистом») и возросли требования к реактивам лабораторного назначения. Создана заново новая отрасль химии, занимающаяся особо чистыми, сверхчистыми веществами.

Если 30 лет тому назад лучшие образцы реактивов содержали не менее $1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-3}\%$ примесей многих элементов, то теперь выпускаются отечественные сверхчистые материалы, содержание отдельных примесей в которых не превышает $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-10}\%$.

Следует иметь в виду, что при производстве чистых веществ, как правило, очень легко удается снизить содержание примесей с 0,1—1% до сотых долей процента. Дальнейшая очистка является значительно более сложной и трудоемкой задачей. Снижение на один порядок содержания той или иной примеси, начиная с $10^{-8}\%$, требует применения специальных методов очистки.

Значительно возрастают трудности при работе с продуктами особой чистоты, содержащими примеси порядка $10^{-5}\%$ и ниже. Выработка такой продукции требует специально оборудованных помещений с тщательно профильтрованным воздухом, полного отсутствия металлических предметов, использования посуды из пластмасс особых типов. Применение дистиллированной воды (даже дважды или трижды перегнанной) абсолютно недопустимо — можно применять лишь воду, прошедшую дополнительную очистку с помощью ионитов. Строжайшие меры принимаются также для устранения возможности попадания каких-либо загрязнений с рук или одежды работающих. Для этой цели, в частности, используется лавсановая спецодежда (не дающая ворсинок), особые туфли и резиновые перчатки.

При работе с реактивами надо всегда помнить, что снижение содержания примесей даже на один порядок приводит к очень резкому возрастанию (в геометрической прогрессии) цены реактива. Поэтому не следует использовать для малоответственных работ препараты высокой чистоты.

По существующему в Советском Союзе положению для реактивов установлены квалификации «чистый» (ч.), «чистый для анализа» (ч. д. а.), «химически чистый» (х. ч.) и «особо чистый» (ос. ч.), последняя иногда делится на несколько марок.

Реактивы квалификации «чистый» могут с успехом применяться в самых разнообразных лабораторных работах как учебного, так и производственного характера.

Реактивы «чистые для анализа», как показывает само название, предназначены для аналитических работ, выполняемых с большой точностью. Содержание примесей в препаратах ч. д. а. настолько мало, что обычно не вносит заметных погрешностей в результаты анализа. Эти реактивы вполне могут быть использованы в научно-исследовательских работах.

Наконец, реактивы квалификации «химически чистый» предназначены для ответственных научных исследований, они используются также в

аналитических лабораториях в качестве веществ, по которым устанавливаются титры рабочих растворов.

Эти три квалификации охватывают все реагенты общего назначения. Препараты более высокой очистки («особой чистоты») предназначены лишь для специальных целей, когда даже миллионные доли процента примеси являются совершенно недопустимыми. Основные потребители таких препаратов — промышленность полупроводниковых материалов, радиоэлектроника, квантовая электроника. Совершенно недопустимо и бессмысленно использовать дорогие вещества особой чистоты для выполнения рядовых аналитических и научных работ.

Вещества особой чистоты делятся на три класса*. Класс А делится на подклассы А1 (содержание основного вещества 99,9%) и А2** (99,99% основного вещества). Соответственно содержанию основного вещества различают подклассы В3, В4, В5 и В6. Наконец, ультрачистые вещества образуют класс С, делящийся на подклассы С7—С10.

Для различия подклассов веществ особой чистоты введена маркировка. На таре с реагентом каждого подкласса имеется этикетка особого цвета:

Подкласс	Цвет этикетки	Содержание основного компонента, %	Содержание примесей, %
A1	Коричневый	99,9	10 ⁻¹
A2	Серый	99,99	10 ⁻²
B3	Синий	99,999	10 ⁻³
B4	Голубой	99,9999	10 ⁻⁴
B5	Темно-зеленый	99,99999	10 ⁻⁵
B6	Светло-зеленый	99,999999	10 ⁻⁶
C7	Красный	99,9999999	10 ⁻⁷
C8	Розовый	99,99999999	10 ⁻⁸
C9	Оранжевый	99,999999999	10 ⁻⁹
C10	Светло-желтый	99,9999999999	10 ⁻¹⁰

Существуют и другие методы классификации веществ особой чистоты. Так, в научно-исследовательском институте химических реагентов и особо чистых веществ (ИРЕА) предложено характеризовать чистоту препарата по суммарному содержанию определенного числа микропримесей. Например, для особо чистого SiO₂ нормируется десять примесей (Al, B, Fe, Ca, Mg, Na, P, Ti, Sn, Pb), причем общее содержание их не превышает 1·10⁻⁵%. Для такого препарата устанавливается индекс «ос. ч. 10—5». Для упаковки препаратов высокой чистоты необходимо полностью отказаться от стеклянной посуды, являющейся источником загрязнений. Поэтому чаще всего используют полиэтиленовые банки, еще лучше применять банки из тefлона (фторопласт-4).

Ассортимент чистых веществ, рассматриваемых в настоящей книге, рассчитан на работу в обычной химической лаборатории. Поэтому методика получения веществ особой чистоты, как правило, не приводится, за исключением тех случаев, когда высокая степень очистки может быть достигнута простыми операциями.

Ниже дается краткий обзор методов очистки, используемых в современном производстве реагентов***.

* Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. М., «Высшая школа», 1965. 332 с.

** Цифра после буквы А характеризует число девяток после запятой.

*** Подробное теоретическое рассмотрение важнейших методов глубокой очистки дано в книге: Степин Б. Д., Горштейн И. Г., Блюм Г. З. и др. Методы получения особо чистых неорганических веществ. Л., «Химия», 1969. 480 с.

Перекристаллизация

Из всех методов очистки солей и других твердых электролитов и органических соединений на первое место по применимости следует поставить перекристаллизацию. Это связано как с простотой процесса, так и с его эффективностью (во всяком случае, при грубой очистке).

Воспользовавшись повышением растворимости солей при нагревании, можно приготовить насыщенный при температуре кипения раствор, отфильтровать его от механических примесей и охладить; при этом зачастую удается получить кристаллы достаточно чистой соли. Это связано с тем, что при охлаждении раствор оказывается пересыщенным только по отношению к основному веществу, в то время как соли — примеси, присутствующие в количестве долей процента, остаются в маточном растворе. Такова элементарная схема процесса перекристаллизации.

В действительности перекристаллизация протекает гораздо сложнее, так как ей может сопутствовать ряд процессов, значительно снижающих эффективность очистки при кристаллизации. Так, ионы или молекулы примесей могут быть механически захвачены образующимися кристаллами основного вещества (окклюзия, инклюзия). Неизбежна также большая или меньшая адсорбция ионов примесей на поверхности кристаллов, хотя при образовании крупных кристаллов, имеющих небольшую удельную поверхность, роль адсорбции невелика. Образование твердых растворов (изоморфизм) может иметь место в том случае, когда ионы основной соли и ионы примеси отличаются по размерам не более чем на 10—15% и оба вещества кристаллизуются в одинаковой системе. Тогда часть ионов основной соли в процессе роста кристаллов может быть замещена ионами примеси. Может происходить также захват посторонних ионов любого размера, связанный с нарастанием кристалла вокруг адсорбированных ионов. Такие ионы, поскольку они не входят в твердый раствор, представляют собой дефекты кристаллической решетки.

Вполне понятно, что разделение кристаллизацией изоморфных веществ в принципе невозможно. В этих случаях иногда приходится прибегать к особым приемам*. Так, при очистке алюмоаммонийных квасцов, предназначенных для изготовления лазерных рубинов, не удается перекристаллизацией избавиться от примеси Fe^{3+} , поскольку алюмоаммонийные и железоаммонийные квасцы изоморфны. При $\text{pH}=2$ коэффициент очистки ** не превышает 10. Но если Fe^{3+} восстановить до Fe^{2+} , то изоморфизм устраняется и коэффициент очистки доходит до 100.

Эффективность очистки вещества перекристаллизацией зависит также от его растворимости. При растворимости вещества, лежащей в пределах 5—30%, очистка происходит значительно полнее, чем при растворимости 75—85%. Отсюда следует, что перекристаллизация нецелесообразна при очистке очень легкорастворимых веществ.

Совокупность адсорбции, образования твердых растворов и захвата ионов характеризуются общим термином «соосаждение». Хотя на очистку вещества перекристаллизацией соосаждение влияет отрицательно, в других условиях оно является очень эффективным способом удаления малых количеств примесей (см. разд. «Адсорбция» и «Химическое осаждение»).

* Вопросы теории и практики кристаллизации, в частности изоморфных веществ, рассмотрены в работах: Г о р ш т е й н Г. И. Труды ИРЕА, 1951, т. 20, с. 3, 44, 64; 1963, т. 25, с. 123; 1967, т. 30, с. 441; М а т у с е в и ч Л. Н., ЖПХ, 1960, т. 33, № 2, с. 316; ЖНХ, 1961, т. 6, № 5, с. 1020; М а т у с е в и ч Л. Н. Кристаллизация из растворов в химической промышленности. М., «Химия», 1968, 304 с.

** Коэффициентом очистки называется отношение содержания примеси в неочищенном продукте к содержанию примеси в препарате после очистки.

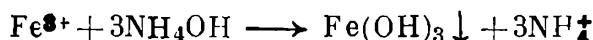
Во многих случаях перекристаллизацию приходится повторять несколько раз. Это зависит от так называемого коэффициента распределения, показывающего распределение примеси между кристаллами и раствором:

$$K = \frac{N_{\text{тв}}}{N_{\text{жидк}}}$$

где N — мольная доля примеси в твердой или жидкой фазе. Чем меньше этот коэффициент, тем полнее очистка при однократной кристаллизации (поскольку больше примеси остается в растворе). Многократная кристаллизация может быть проведена либо простым повторением процесса (дробная кристаллизация), либо в виде одного многоступенчатого процесса (метод кристаллизационной колонны). Вариантом многоступенчатой перекристаллизации является зонная плавка, рассмотренная ниже.

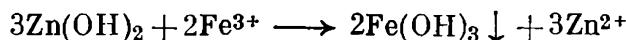
Химическое осаждение

Одним из простейших методов разделения веществ, в частности очистки реагентов, является перевод примеси (или основного вещества) в осадок. Это может быть достигнуто, если при действии подходящего реагента удаленный компонент смеси образует малорастворимое соединение, например, выделение примеси Fe^{3+} в NH_4Cl при действии NH_4OH :



Значительно чаще приходится иметь дело с такими комбинациями ионов, каждый из которых может реагировать с реагентом — осадителем, давая малорастворимые вещества. В этом случае необходимо использовать различие в произведениях растворимости (ПР), создавая условия, в которых электролиты, имеющие наибольшую растворимость (наибольшее значение ПР), остаются в растворе. Так, для отделения примеси Ba^{2+} в солях Sr^{2+} достаточно добавить к раствору очищаемой соли небольшое количество H_2SO_4 . Если учесть, что $\text{PR}_{\text{BaSO}_4} = 0,87 \cdot 10^{-10}$, а $\text{PR}_{\text{SrSO}_4} = 2,8 \cdot 10^{-7}$, то ясно, что менее растворимый BaSO_4 будет выпадать в первую очередь и только после почти полного его выделения оставшаяся H_2SO_4 осадит некоторое количество Sr^{2+} в виде SrSO_4 .

Часто для выделения примесей в виде осадков используют твердые фазы. Например, для удаления примеси Fe^{3+} в ZnSO_4 осаждают щелочью в небольшой части раствора смесь $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$, отмывают осадок водой и вносят его в очищаемый раствор. Растворимости $\text{Zn}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ резко отличаются ($\text{PR}_{\text{Zn}(\text{OH})_2} = 7,1 \cdot 10^{-18}$, $\text{PR}_{\text{Fe}(\text{OH})_3} = 3,2 \cdot 10^{-38}$), поэтому более растворимый осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ будет осаждать из раствора Fe^{3+} в виде $\text{Fe}(\text{O H})_3$:



Процесс идет практически до конца, что следует из значения константы равновесия *:

$$K = \frac{\text{PR}_{\text{Zn}(\text{OH})_2}^3}{\text{PR}_{\text{Fe}(\text{OH})_3}^2} = \frac{(7,1 \cdot 10^{-18})^3}{(3,2 \cdot 10^{-38})^2} = 3,5 \cdot 10^{22}$$

Большое значение имеют также методы разделения двух веществ, основанные на осаждении одного из них при одновременном связывании второго в устойчивый растворимый комплекс **.

* Эти расчеты носят ориентировочный характер, поскольку для концентрированных растворов солей следует заменить концентрации в выражениях для ПР активностями.

** См., например, Находнова А. П., Кривобок В. И. Труды ИРЕА, 1963, т. 25, с. 479; Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Барханова Н. Н. Труды ИРЕА, 1967, т. 30, с. 265.

Зависимость характера осадка от условий осаждения применительно к получению чистых веществ изучалась В. А. Соколом и А. В. Бромбергом с сотр.*.

В настоящее время все шире используются органические осадители, позволяющие добиваться высокой степени очистки от примесей, например, осаждение купфероном или оксимами.

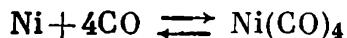
Широко применяется также метод соосаждения примесей с неорганическими или органическими коллекторами, т. е. с веществами, при осаждении которых одновременно соосаждается и удаляемая примесь. Этот метод обеспечивает очень высокую степень очистки, недостижимую при обычном осаждении **. Так, для глубокой очистки раствора $ZnSO_4$ от примеси As и др. добавляют $Fe_2(SO_4)_3$, а затем вносят пасту $ZnCO_3$. Выпадающая $Fe(OH)_3$ сорбирует из раствора примеси As, P и Sb.

Транспортные реакции

Этот метод широко используется при получении особо чистых веществ для полупроводниковой техники и радиоэлектроники. Принцип его состоит в том, что очищаемое твердое или жидкое вещество A, взаимодействуя по обратимой реакции с газообразным веществом B, образует газообразный продукт C, переносимый (транспортируемый) в другую часть системы, где вследствие изменения условий происходит его разложение с выделением чистого вещества A:



Классическим примером транспортной реакции является очистка металлического никеля через его карбонил (метод Монда). Порошок никеля обрабатывают при 45—50 °C окисью углерода:



Газообразный $Ni(CO)_4$ поступает в другую часть реакционного аппарата, где при 180—200 °C разлагается, давая чистый никель, а CO снова направляют в процесс.

Метод транспортных реакций применяется для получения различных чистых веществ как простых, так и сложных. В качестве транспортирующего агента часто используют галогены, галогеноводороды, водяной пар, кислород, водород и др. Например, при получении особо чистых Ni, Cu, Fe, Cr, Si, Ti, Hf, Th, V, Nb, Ta и U применяют иод.

Направление транспорта (из зоны с низкой температурой в зону с высокой температурой или наоборот) определяется термодинамическими свойствами (знаком теплового эффекта). При экзотермических реакциях транспорт вещества производится в более нагретую зону, как в приведенном примере с очисткой Ni ***.

Метод транспортных реакций удобен для очистки от элементов, отличающихся по своим химическим свойствам от основного элемента. Для глубокой очистки от элементов — аналогов он мало пригоден. Достоинством транспортных реакций является возможность проведения всех операций в стерильных условиях, поскольку эти реакции проходят в замкнутом объеме и без больших количеств реагентов.

* Труды ИРЕА, 1967, т. 30, с. 342; Зав. лаб., 1963, т. 29, № 8, с. 956.

** Горштейн Г. И., Куманева Г. А., Кифарова И. А. Труды ИРЕА, 1963, т. 25, с. 104.

*** Подробно о транспортных реакциях см. Шефер Г. Химические транспортные реакции. Пер. с нем., под ред. Н. П. Лужной, М., «Мир», 1964, 190 с.; Новоселова А. В., Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1965, т. 1, с. 1010; Ж. Всесоюзн. хим. общ. 1968, т. 13, № 5, с. 539.

Дистилляция и ректификация

Очистка веществ дистилляцией основана на том, что при испарении смеси жидкости пар получается обычно иного состава — происходит его обогащение легкокипящим компонентом смеси. Поэтому из многих смесей можно удалить легко кипящие примеси или, наоборот, перегнать основное вещество, оставив трудно кипящие примеси в перегонном аппарате. Часто приходится сталкиваться с системами, при перегонке которых все компоненты отгоняются в неизменном соотношении (азеотропные смеси). В этом случае разделения не происходит и очистка перегонкой невозможна. В качестве примеров азеотропных смесей можно привести водные растворы HCl (20,24% HCl) и этилового спирта (95,57% C₂H₅OH).

Для получения чистых веществ (особенно при глубокой очистке) вместо простой дистилляции предпочитают использовать ректификацию, т. е. процесс, при котором происходит автоматическое сочетание процессов дистилляции и конденсации.

Не вдаваясь в теорию ректификации, укажем лишь, что в ректификационной колонне пар встречается с различными фракциями конденсата, при этом часть менее летучего компонента конденсируется из пара в жидкость, а часть более летучего компонента переходит из жидкости в пар. Проходя через множество полок («тарелок») ректификационной колонны, пар успевает настолько обогатиться более летучим компонентом, что на выходе из колонны практически содержит только этот компонент (или азеотропную смесь). Степень разделения зависит от того, насколько пар обедняется примесью по сравнению с жидкой фазой. Расчет показывает, что в современных лабораторных ректификационных колоннах высотой 1—2 м можно осуществить очистку в 10⁵ раз (и более) *, если даже содержание примеси в равновесном паре только на 10% меньше, чем в жидкости. Этим объясняется широкое использование дистилляции и ректификации в производстве чистых веществ. Ректификация используется для очистки не только жидких препаратов. Общеизвестно применение ректификации для разделения сжиженных газов (кислород, азот, инертные газы и т. д.).

В последние годы с помощью ректификации стали очищать многие твердые вещества, сравнительно легко испаряющиеся **. Удалось успешно очистить хлористый алюминий (от Fe), серу (от Se), SiCl₄, Zn, Cd, SbCl₃. Содержание примесей понижается до 10⁻⁴ и даже до 10⁻⁷%. Таким образом, ректификация может быть отнесена к чрезвычайно эффективным методам глубокой очистки. Особенно эффективно протекают процессы ректификационной очистки при низких температурах; при повышении температуры резко возрастает загрязнение очищаемого вещества материалом аппарата.

Экстракция

Экстракционный метод разделения веществ применяют уже в течение многих десятилетий, особенно в аналитической химии, но только в последнее время он приобрел очень важное значение для получения чистых и сверхчистых веществ ***. Метод основан на извлечении одного из компонентов раствора с помощью несмешивающегося с раствором органического растворителя. Экстрагируемый компонент распределяется между раствором и слоем орга-

* Девятых Г. Г. Некоторые проблемы глубокой очистки веществ. Получение и анализ веществ высокой чистоты (материалы Всесоюзной конференции). М., «Наука», 1966. 299 с.

** Нисельсон Л. А. и др. Получение и анализ веществ особой чистоты. М., «Наука», 1966. 299 с. См. с. 33, 38.

*** См., например, Труды ИРЕА, 1964, т. 26, с. 113, 392; 1965, т. 27, с. 251; 1967, т. 30, с. 109; 1966, т. 28, с. 219.