

Тема: Перекристалізація солей

Реактиви: мідний купорос (кристалічний), залізний купорос (кристалічний), сульфатна кислота (2М розчин), дистильована вода, гідроген пероксид (3%-й розчин), натрій гідроксид (10%-й розчин), залізо металеве відновлене, бромфеноловий синій (0,1%-й розчин у 20%-му етанолі), конго червоний (0,1%-й водний розчин), етанол (розчин 96,4% об.), амоній тіоціанат або калій тіоціанат (0,1 М розчин).

Обладнання і посуд: хімічні стакани об'ємом 100-150 см³, плоскодонна колба 50 см³, мірний циліндр на 25 мл, воронка Бюхнера і колба Бунзена, скляна паличка, електропіч, водяна баня, фільтрувальний папір, терези, термометр, водострумний насос або насос Комовського, піпетка.

І частина. Перекристалізація технічного мідного купоросу

Властивості вихідних речовин:

Мідний купорос – прозорі триклинні кристали яскраво-синього кольору, $\rho = 2,284 \text{ г/см}^3$. Розчинний у воді, концентрований хлоридній кислоті і розбавленому етанолі, майже нерозчинний у безводному етанолі. При зберіганні на повітрі за кімнатної температури поступово вивітрюється. В залежності від марки та сорту мідний купорос містить від 93 до 99,1 % $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, нерозчинних у воді домішок не більше 1%, Феруму не більше 0,1 %, вільної сульфатної кислоти не більше 0,25% (ГОСТ 19347-99).

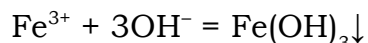
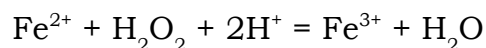
Властивості продукту синтезу

Купрум (II) сульфат пентагідрат ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $M = 249,68 \text{ г/моль}$) – яскраво-сині прозорі кристали триклинної системи, $\rho = 2,29 \text{ г/см}^3$. На повітрі дещо вивітрюються, при 100°C починають активно втрачати кристалізаційну воду, переходячи у інші кристалогідрати ($\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) блакитного кольору; при 240°C повністю зневоднюється. Добре розчинний у воді ($k_s^0 = 0,231$; $k_s^{20} = 0,32$; $k_s^{100} = 1,14$)* і розведеному етанолі, практично нерозчинний у абсолютному етанолі. Розчинний у концентрований хлоридній кислоті із значним ендотермічним ефектом. Водний розчин має слабкокислоу реакцію.

* – в даному випадку коефіцієнт розчинності дано не для безводної солі, а саме для кристалогідрату.

Теоретичні відомості:

Проста перекристалізація (навіть багатократна) не дозволяє позбавитись від домішок сполук Феруму, тому застосовують хімічне очищення, яке полягає у переведенні солей Феруму(II) у малорозчинні основні солі або гідроксид Феруму (III). Даний процес можливий оскільки розчинність гідроксиду Феруму(III) ($DP = 3,2 \cdot 10^{-38}$) є значно меншою за розчинність гідроксиду Купруму (II) ($DP = 2,2 \cdot 10^{-20}$), тому навіть при співвідношенні $\text{Cu}:\text{Fe}$ близько $10^{10}:1$, першим осаджуватись буде $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Для переведення сполук Феруму(II) у сполуки Феруму(III) використовують розчин гідроген пероксиду, а для осадження $\text{Fe}(\text{OH})_3$ застосовують розчин натрій гідроксиду:



Виконання роботи

1. Зважують на терезах близько 20 г мідного купоросу (з точністю до 0,01 г).
2. Зважений мідний купорос розчиняють у 100 см³ нагрітої до 50–60°C дистильованої води.
3. До утвореного розчину додають 1–1,5 см³ 3%-го розчину гідроген пероксиду і перемішують.
4. Додають до розчину 2 см³ 10%-го розчину натрій гідроксиду і нагрівають до кипіння.
5. Розчин кип'ятять протягом 2-3 хвилин і фільтрують гарячим на воронці Бюхнера.
6. Відфільтрований розчин у склянці ставляють на киплячу водяну баню і час від часу перемішуючи випарюють до появи помітної кристалічної корки.
7. Вміст склянки охолоджують: спочатку поступово, а потім у воді з льодом. Кристали, що утворились відділяють фільтруванням і сушать на повітрі протягом години.**
8. Кристали зважують і визначають вихід продукту, а також втрати купрум сульфату при перекристалізації.

*** – для одержання дуже чистого препарату одержані кристали перекристалізують із гарячого розчину ще двічі; нагрівають одержаний продукт протягом доби при 110°C – утворюється $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, який потім витримують до сталої маси (протягом 1-2 діб) у ексикаторі з 13%-м розчином сульфатної кислоти.*

II частина. Перекристалізація технічного залізного купоросу

Властивості вихідних речовин:

Залізний купорос – блакитно-зелені кристали. Розчинний у воді. При зберіганні на повітрі за кімнатної температури поступово вивітрюється і окиснюється на поверхні, з утворенням основних солей Феруму(III) жовтого кольору. В залежності від марки та сорту залізний купорос містить не менше ніж 47-53 % FeSO_4 , нерозчинних у воді домішок не більше 0,2-1%, вільної сульфатної кислоти не більше 0,3-1 % (ГОСТ 6981-94).

Властивості продукту синтезу

Ферум (II) сульфат гептагідрат ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $M = 278,03$ г/моль) – моноклінні скошені призми, $\rho = 1,895\text{--}1,898$ г/см³. Абсолютно вільний від домішок Fe^{3+} препарат має блакитний колір, у іншому випадку – світло-зелений. На повітрі поступово вивітрюється і частково окиснюється; при 73°C колір змінюється на білий, а при 64°C плавиться у власній кристалізаційній воді і частково відщеплює воду. При температурах вище 300°C повністю зневоднюється і розкладається з виділенням оксидів Сульфуру. Добре розчинний у воді ($k_s^0 = 0,288$; $k_s^{20} = 0,48$; $k_s^{60} = 1,01$; $k_s^{80} = 0,683$)* і гліцеролі, практично нерозчинний у метанолі та етанолі. Водний розчин має слабкоокислу реакцію і при стоянні на повітрі виділяє жовтий осад основних солей переважно Феруму (III).

** – в даному випадку коефіцієнт розчинності дано не для безводної солі, а саме для кристалогідрату.*

Теоретичні відомості:

Найбільш поширеною домішкою у залізному купоросі є йони Fe^{3+} . Для їх видалення, а також для видалення можливих домішок мені активних металів, у якості відновника використовують металеве залізо у кислому середовищі, максимально обмеживши доступ кисню.



Інші можливі домішки (сполуки As, Sn тощо) можна усунути насичуючи кислий розчин ($\text{pH} < 3,5$) сірководнем – у таких умовах FeS не утворюється, але випадають в осад сульфіди вищезгаданих елементів.

Виконання роботи

1. Зважують на терезах близько 20 г залізного купоросу (з точністю до 0,01 г).

2. Зважений залізний купорос розчиняють у 30–35 см³ нагрітої на водяній бані до 50–60°C дистильованої води, що знаходиться у колбі, яку можна щільно закрити корком і загальний об'єм якої не перевищує 50 см³.

3. До утвореного розчину додають по краплям 2М розчин сульфатної кислоти, перемішуючи і перевіряючи рН розчину – скляною паличкою, якою здійснюють перемішування, наносять краплину на папір змочений розчином конго червоного або бромфенолового синього. Додавання кислоти припиняють, коли дані індикатори покажуть кислу реакцію.

4. Додають до утвореного розчину 0,3–0,5 г порошку металевого заліза, міцно закривають колбу корком (бажано, щоб у колбі майже не залишилось вільного простору, зайнятого повітрям) і витримують на водяній бані при 40°C протягом години, час від часу перемішуючи розчин, але не відкриваючи корка.

5. Корк відкривають і випарюють розчин на водяній бані (80–85°C) до появи дрібних кристаликів. Після цього колбу знову закривають корком і перемішують розчин у середині 5–7 хвилин, після чого швидко фільтрують іще гарячий розчин на воронці Бюхнера, а колбу, у якій він знаходився, швидко миють.

6. Відфільтрований розчин швидко переносять у вимиту колбу, закривають її корком і ставляють у холодильник, або залишають у приміщенні з температурою не вище 18°C на добу.

7. Через добу кристали, що випали відфільтровують, промивають на фільтрі невеликою кількістю етанолу і сушать при кімнатній температурі до зникнення запаху спирту.

8. Кристали зважують і визначають вихід продукту, а також втрати ферум(II) сульфату при перекристалізації.

Ідентифікація і перевірка якості продукту

Декілька кристаликів поміщають у пробірку, закривають корком і обережно нагрівають на водяній бані до 64–70°C. Кристали повинні розплавитись у прозору блакитно-зелену рідину.

Декілька кристаликів продукту поміщають у пробірку, додають 2–3 см³ дистильованої води і швидко перемішують (але не збовтують) до їх повного розчинення. До утвореного розчину додають 1–2 краплини розчину калій або амоній тіоціанату. За наявності домішок Феруму(III) суспензія у пробірці забарвлюється у жовтий або світло-червоний колір.