



Всероссийский
Химический
Турнир
Школьников

Решение задачи №10

Гидроксид рубидия

Команда «Карбораны»

Условие задачи

Гидроксид рубидия - соединение, которое трудно найти в химическом магазине. Представьте себе, что вы работаете в химической лаборатории и вам срочно понадобился **раствор RbOH с концентрацией 0.1 моль/л.**

Из реактивов, содержащих рубидий, в вашей лаборатории имеется только **RbCl** . Предложите **методику**, позволяющую получить из него указанный раствор с **минимальным содержанием примесных веществ.**

Подробно опишите все предполагаемые **реакции и процессы.** Желательно, чтобы Ваш способ был **простым, быстрым и дешевым.**

Цель: предложить методики получения р-ра RbOH, из хлорида рубидия.

Задачи:

1. Подробно описать все происходящие процессы.
2. Сравнить методы по приведённым в условии критериям: минимальное содержание примесей, быстрота, простота, дешевизна.
3. Смоделировать получение раствора с необходимой нам концентрацией

Ограничения

1. Сравнить методы по дешевизне (в рублях, сложный критерий), скорости (ед.времени) и простоте (бессмысленный критерий) мы будем только между собой.
2. Лимитирующая стадия процесса получения раствора RbOH – приготовление необходимых веществ и устройств (при оценке скорости).
3. Мы используем хлорид рубидия категории ос.ч.
- более чистый, чем получаемый раствор. 4

наш ИДЕАЛ

Раствор RbOH - это жидкость, в которой есть

1. H_2O

2. ионы:

- Rb^+ (Гидратированный)
- OH^- (Гидратированный)

В растворе недиссоциированного RbOH –

НЕТ!

Направления решения

- Смешение двух растворов.
- Кристаллизация из насыщенных растворов.
- Электролиз $RbCl$.
- Восстановление рубидия и его взаимодействие с водой.

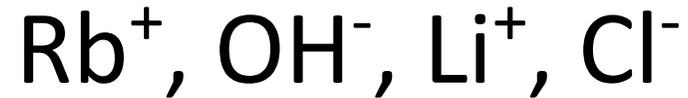
Решение №1. «Просто добавь щёлочь» Методика

Для получения 1 литра 0,1 молярного раствора RbOH:

1. Взвешиваем 12,092 г RbCl.
2. Помещаем навеску в мерную колбу объёмом 1 литр.
3. В эту же колбу поместить навеску LiOH массой 2,395 г.
4. Долить дистиллированную воду до метки 1л.

Итог

Раствор содержит по 0,1 моль/л ионов:



Примеси: ионы Li^+ , Cl^-

Массовые доли веществ при использовании LiOH :

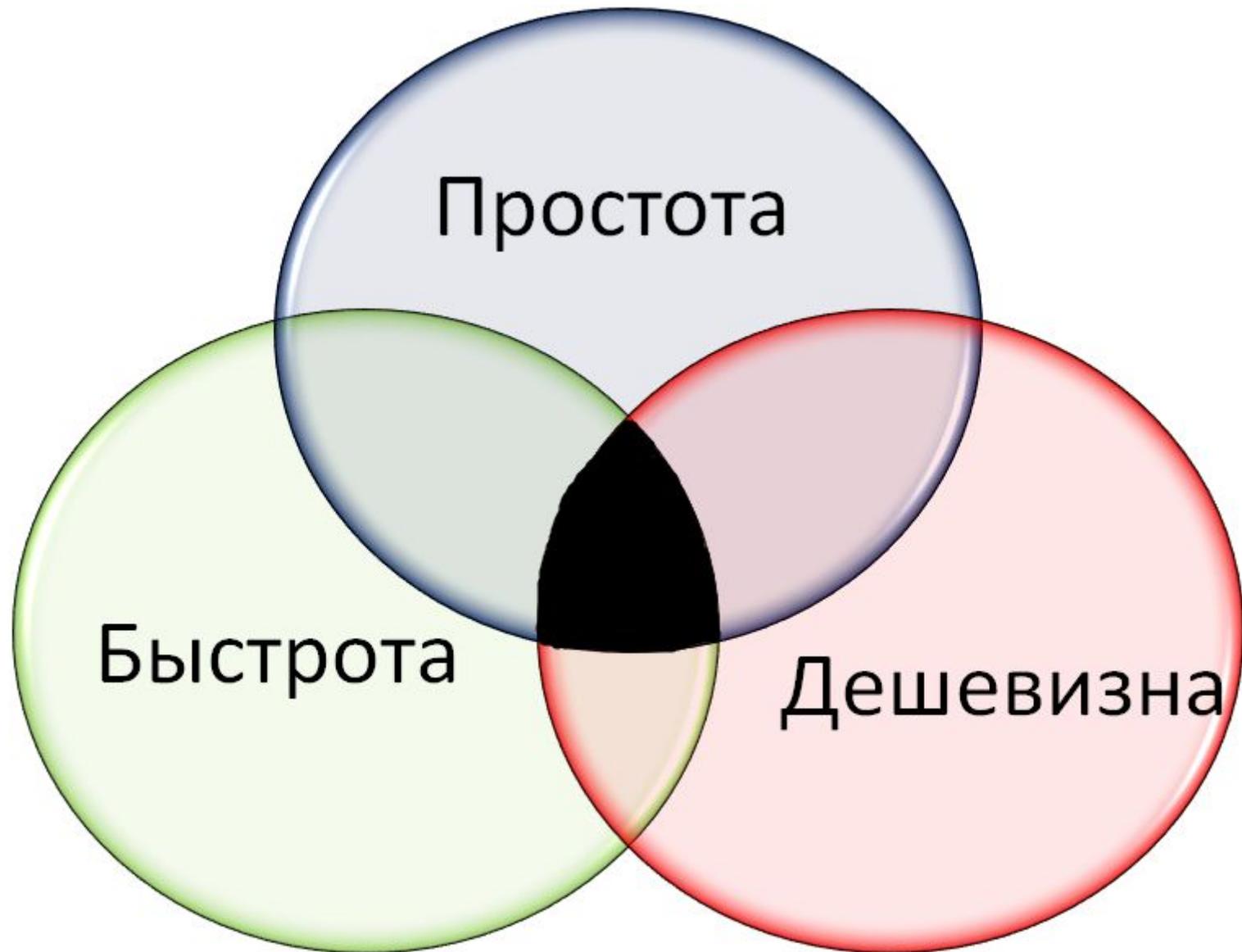
- $\omega(\text{Rb}^+) = 0,86 \%$
- $\omega(\text{Cl}^-) = 0,35 \%$
- $\omega(\text{Li}^+) = 0,07 \%$
- $\omega(\text{OH}^-) = 0,17\%$

Суммарно:

$$\omega(\text{Rb}^+ + \text{OH}^-) = 1,03\%$$

$$\omega(\text{Li}^+ + \text{Cl}^-) = 0,42 \%$$

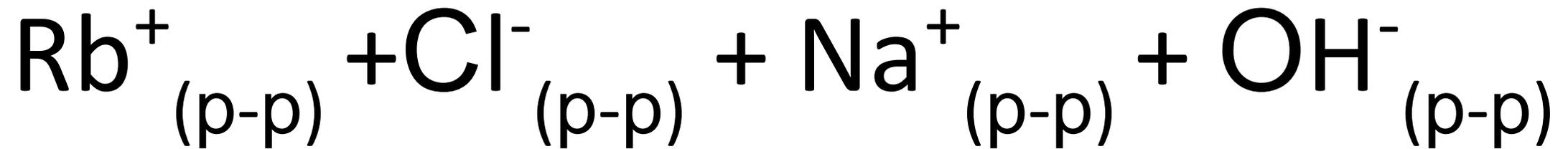
Чистота против!



Выводы методу: «Просто добавь щелочь»

Достоинства	Недостатки
Эталонно простой способ	Раствор содержит примеси, их содержание больше, чем во всех других методах
Сразу получаем 0,1 М раствор	
Эталонно дешёвый	
Время приготовления р-ра невелико и зависит только от Вас	

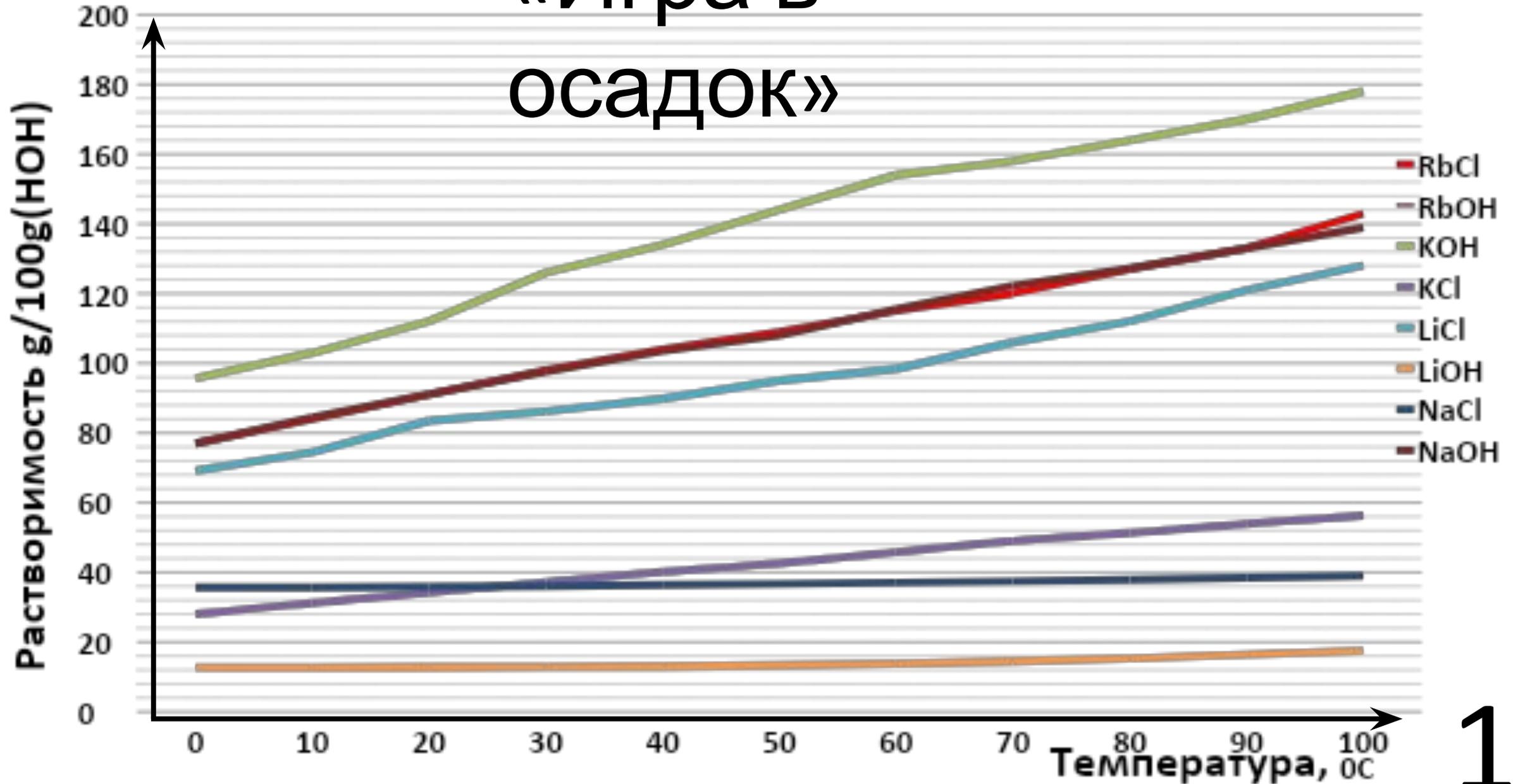
Решение №2 «Игра в осадок»



→



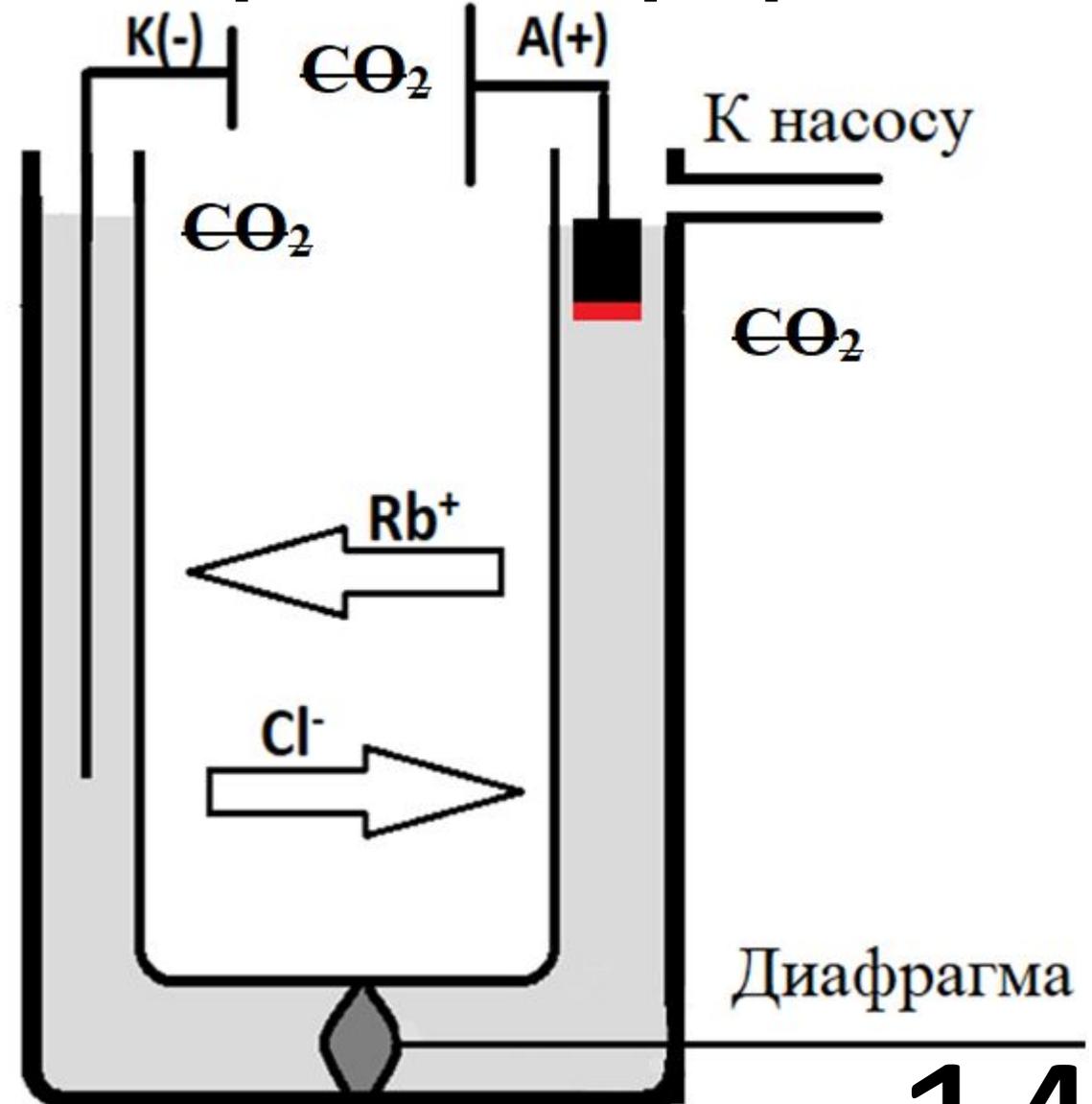
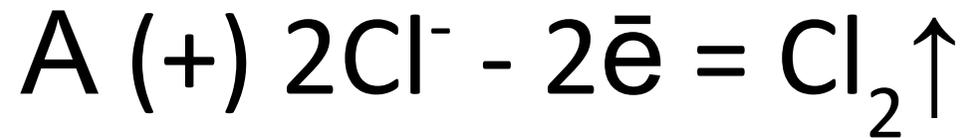
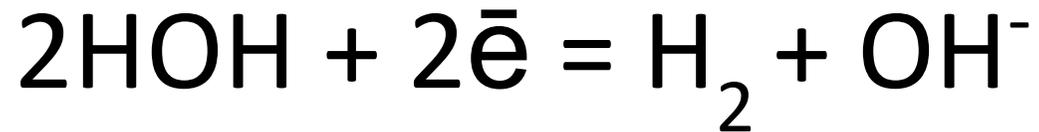
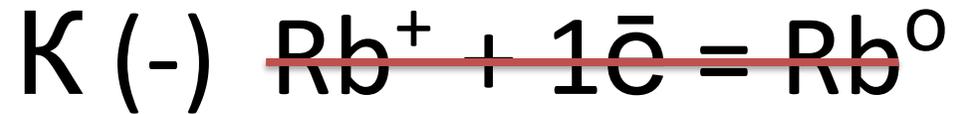
«Игра в осадок»



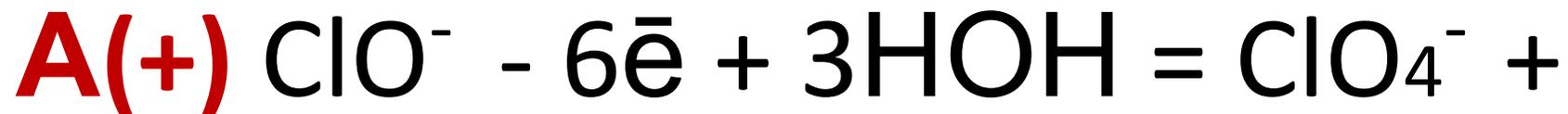
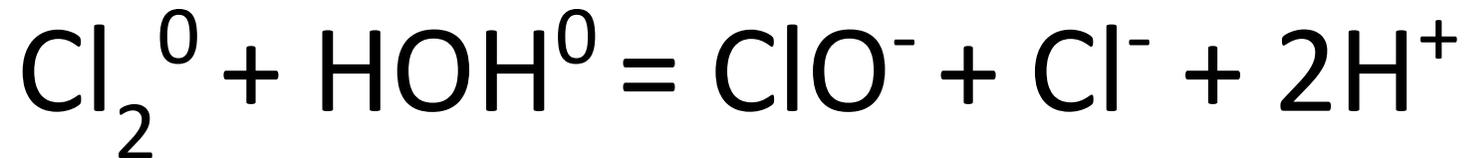
Выводы по второму методу

Достоинства	Недостатки
Время приготовления р-ра больше чем в прошлом методе, но несравненно меньше, чем в последующих методах.	Раствор содержит примеси, содержание которых возможно больше, чем в последующих, сложных методах
Более дешёвый, чем все последующие	Данные по совместной растворимости щелочи и хлорида будут отличаться от данных по растворимости чистых веществ
Простой (по сравнению с последующими методами) способ	

Решение №3. Электролиз р-ра



Процессы-паразиты в прианодном пространстве:



Выводы по третьему методу

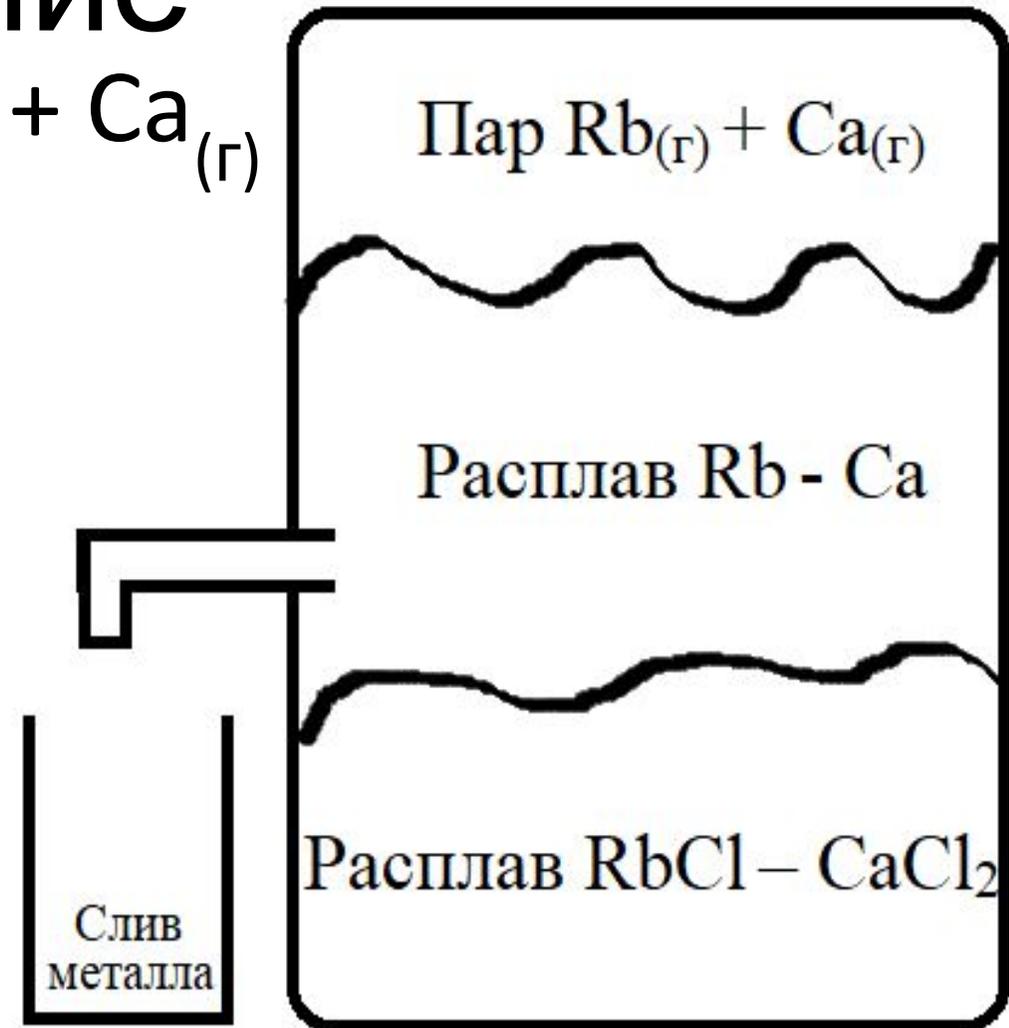
Достоинства	Недостатки
Получаем более чистый (по сравнению с первым методом) раствор	Раствор будет загрязнен гипохлорит-ионами и растворенными в нем газами (кислородом и водородом)
Лимитирующая стадия получения конечного раствора – сборка электролизной установки.	Относительно сложная установка (относительно первого метода)
Финансово – не затратен.	Возможно выпадение осадка

Решение №4.

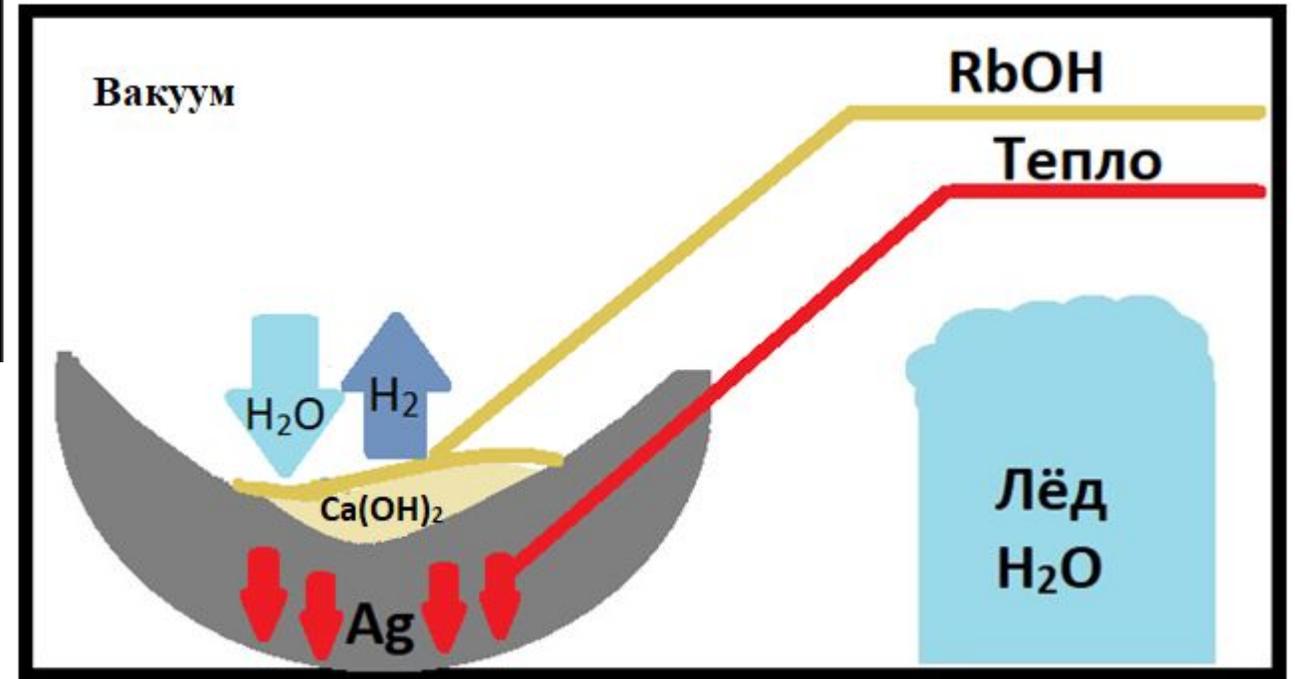
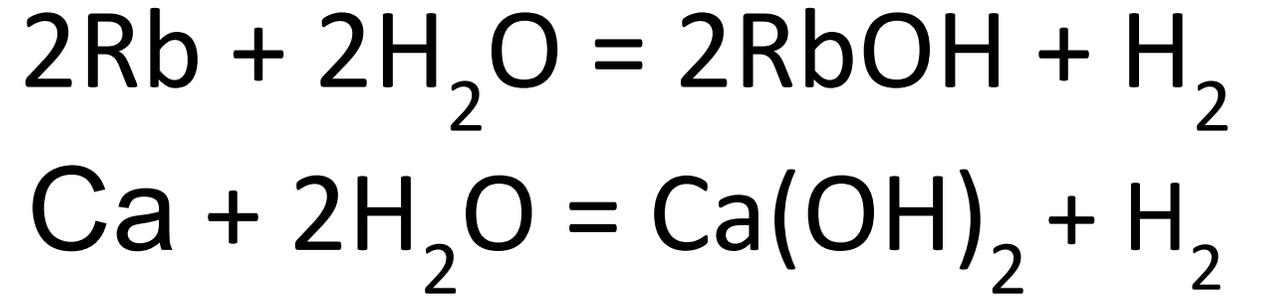
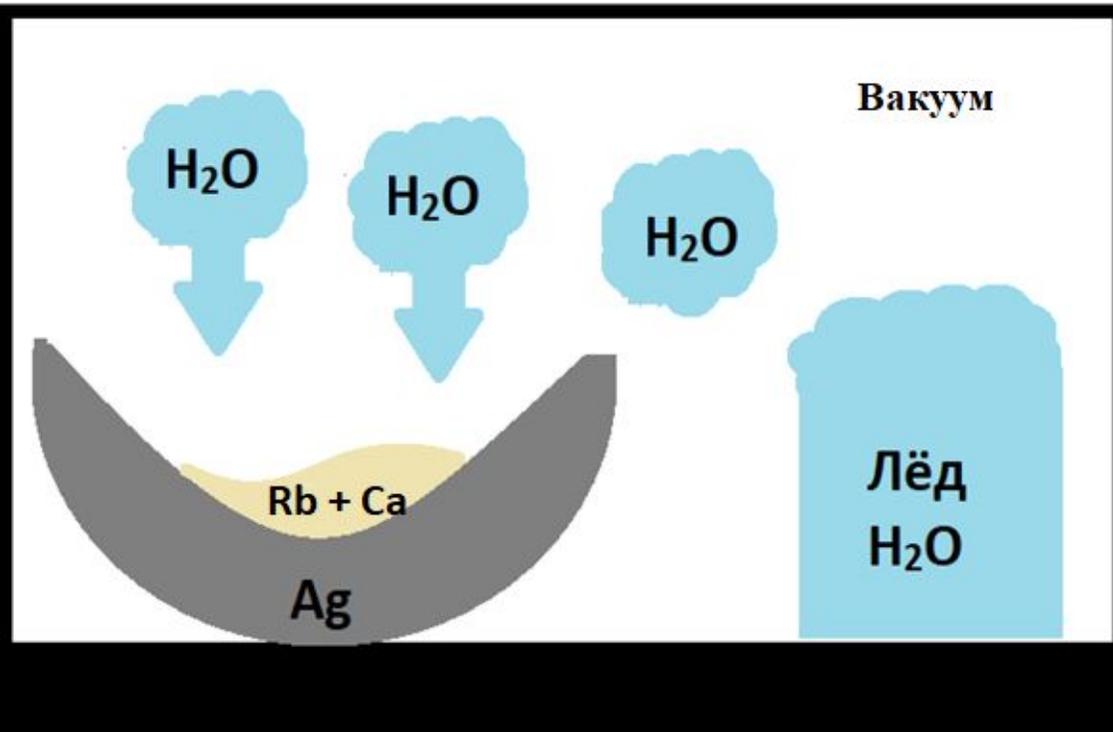
Восстановление



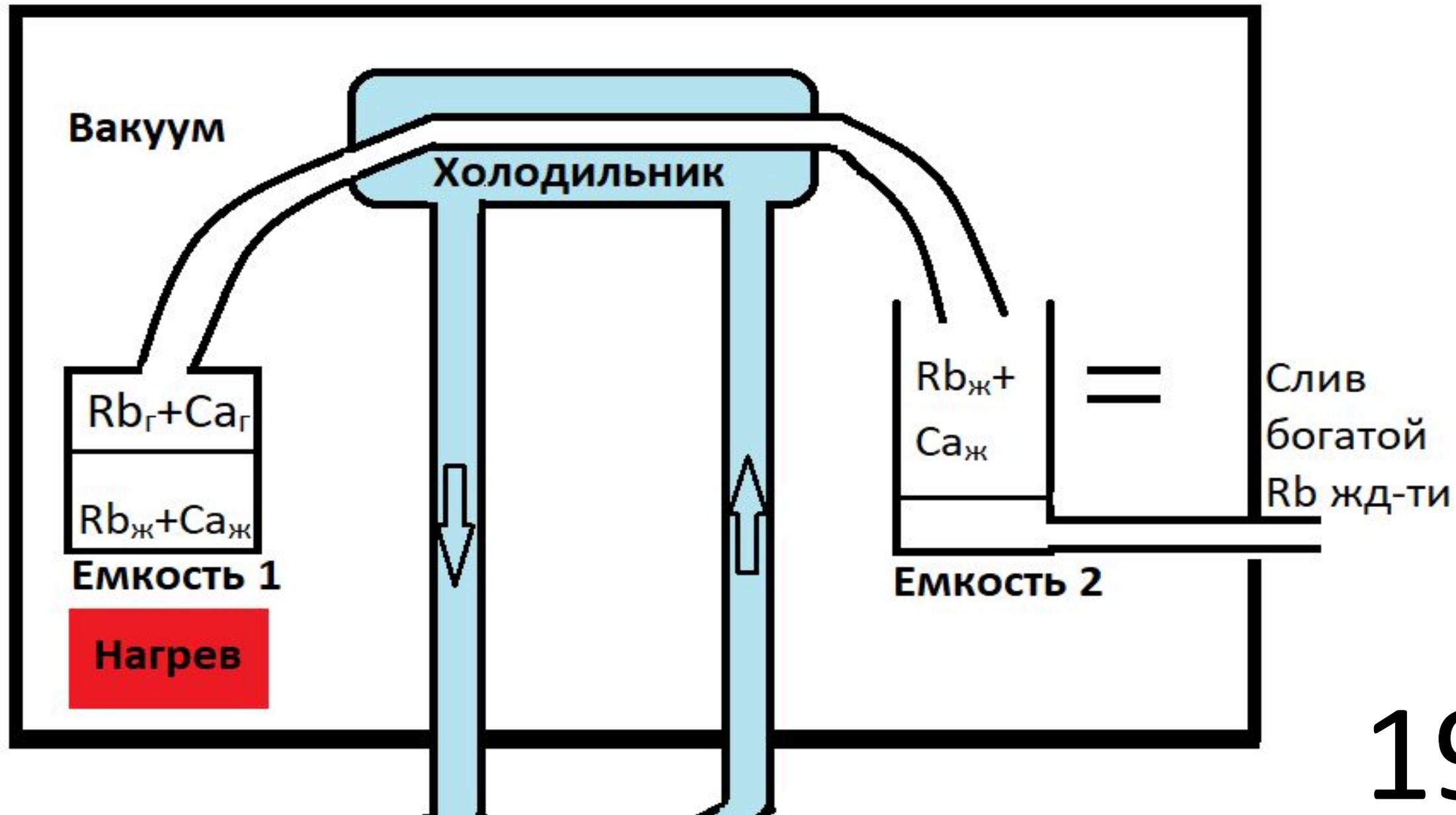
- $T_{\text{кип.}}(\text{Ca}) = 842^{\circ}\text{C}$ ($p=1$ атм.)
- $T_{\text{кип.}}(\text{Rb}) = 688^{\circ}\text{C}$
- $T_{\text{плавления}}(\text{CaCl}_2) = 772^{\circ}\text{C}$
- $T_{\text{кип.}}(\text{CaCl}_2) = 1935^{\circ}\text{C}$
- $T_{\text{кип.}}(\text{RbCl}) = 1380 - 1395^{\circ}\text{C}$



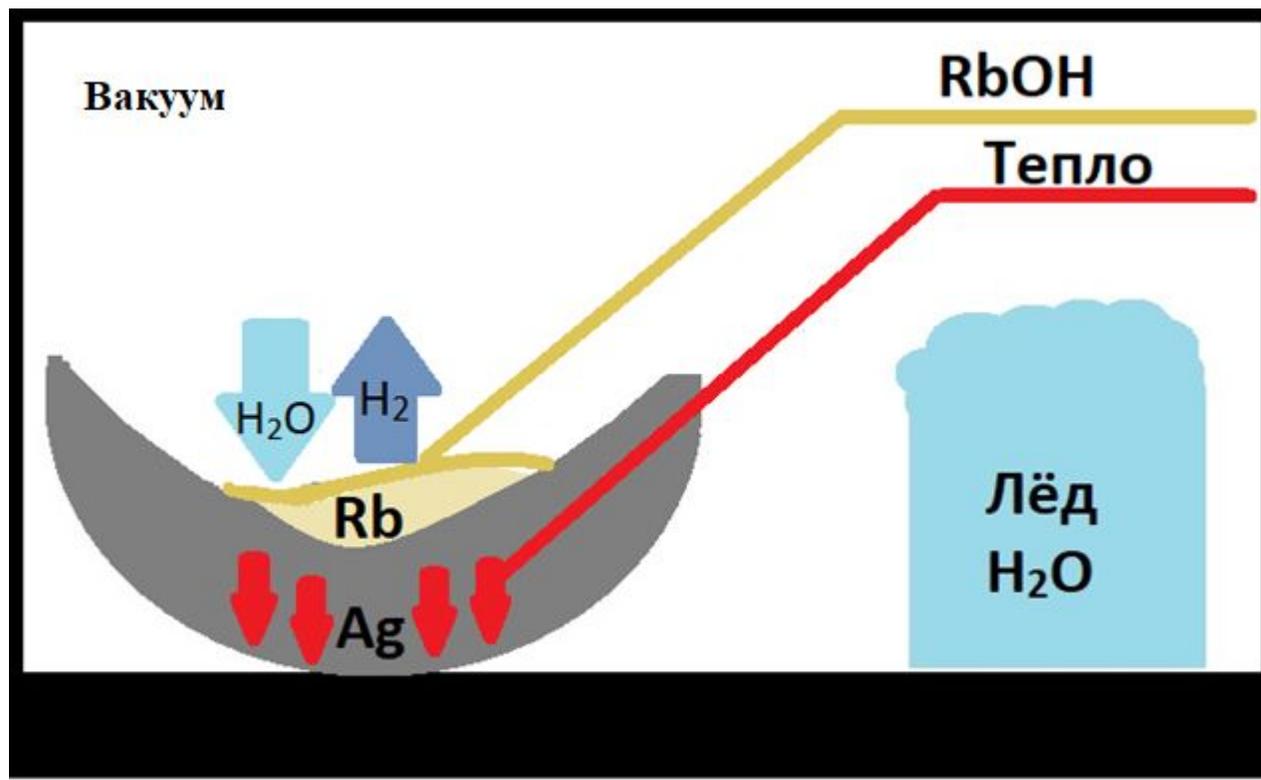
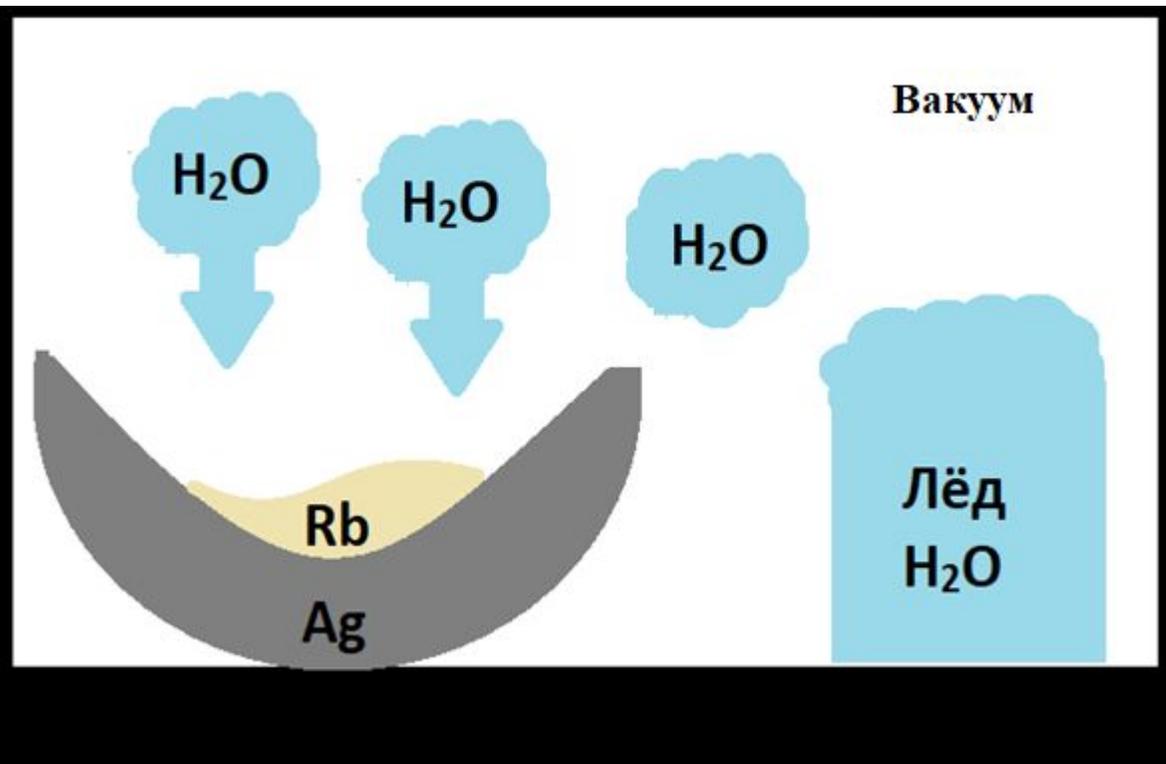
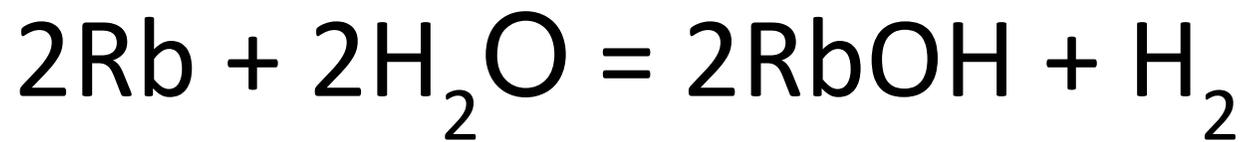
Взаимодействие расплава с водой



Дистилляция металла



Взаимодействие рубидия с водой



Выводы по методу

Достоинства

Получение р-ра высокой степени чистоты возможно, с использованием дистилляции металла

Возможность использовать полученный рубидий не только для синтеза гидроксида

Недостатки

Невероятная сложность осуществления эксперимента по восстановлению, дистилляции

Высокая длительность подготовительных этапов

Стоимость рубидия будет соизмерима со стоимостью золота

Внутреннее сравнение методов

Критерии	Просто добавь щелочь	Игра в осадки	Ионообменник	Электролиз	Восстановление	Дистилляция
Простота	I место	II место	III место	IV место	V место	VI место
Быстрота (ед.времени)	I место	II место	IV место	III место	V место	VI место
Дешевизна (рубли)	II место	III место	VI место	I место	V место	IV место

Способы достижения нужной концентрации

При помощи автотитратора:

1. Включить прибор.
2. Поместить электрод и наконечник титратора в анализируемый раствор. Положить в стакан стержень магнитной мешалки и включить её.
3. Установить нужное значение рН. Нажать <START>.
4. Когда титрование закончено, подаётся звуковой сигнал и на дисплее загорается меню.
5. Записать полученный объем. Нажать <STOP>.

Выводы:

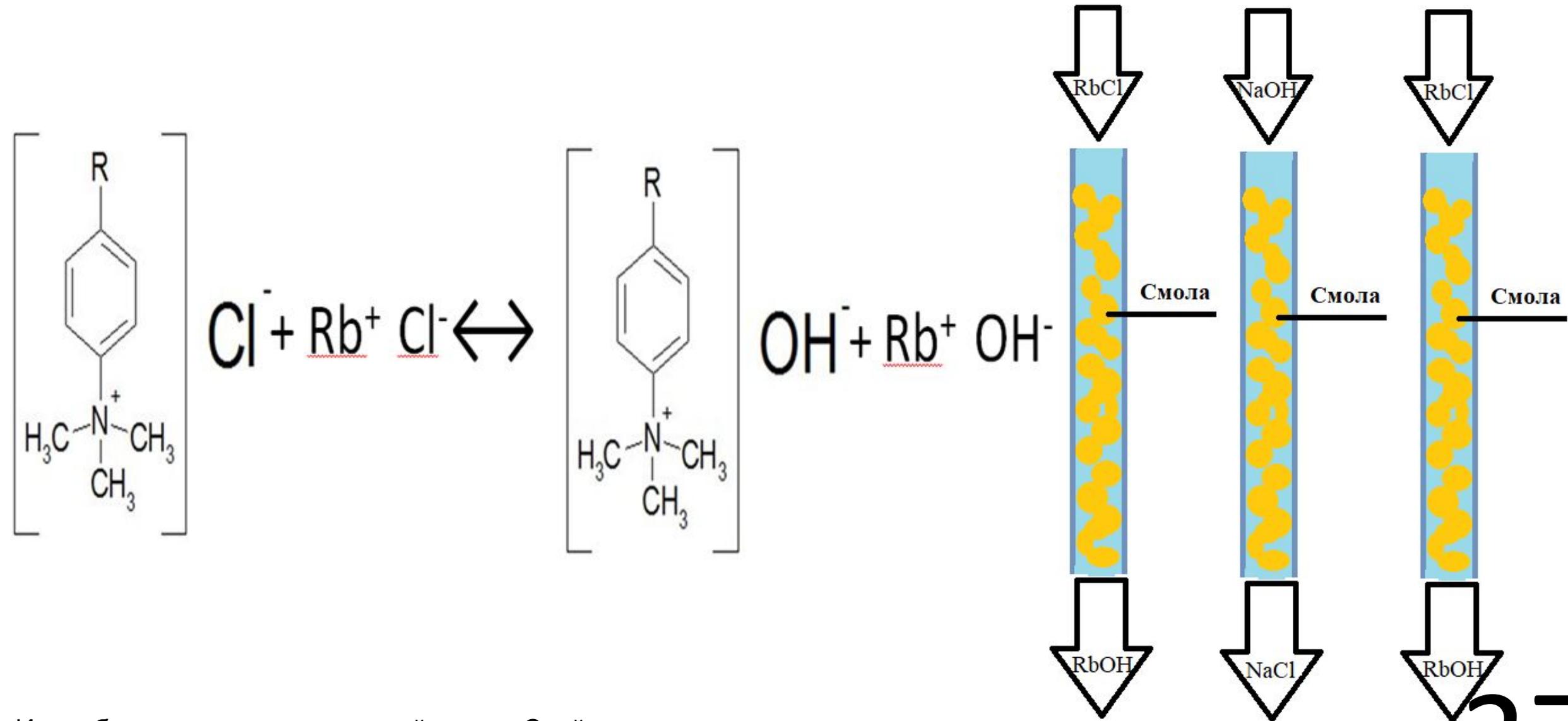
1. Предложили методы получения р-ра RbOH.
2. Подробно описали все происходящие процессы и реакции.
3. Сравнили методы по приведённым в условии критериям.
4. Смоделировали получение раствора с необходимой нам концентрацией.

Литература

1. Редкие щелочные элементы/ сборник Всесоюзного вещания по редким щелочным элементам/В.Е. Плющев/1967
2. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология/Книга I/ С.С.Коровин, Г.В.Зими́на, А.М.Резник, В.И. Букин, В.Ф.Корнюшко/ 1996
3. Гидроксиды лития, рубидия и цезия/Л.С.Иткина/1973
4. Редкие металлы/ О.А. Сонгина/1964
5. Аналитическая химия цезия и рубидия/В.Е.Плющев, Б.Д.Степина/1975
6. Химия и технология редких и рассеянных элементов/ Большак К.А./1976
7. Основы металлургии. Том 3. Легкие металлы/ Грейвер Н.С., Бе́ляев А.И./1963
8. Рубидий и цезий/Локшин Э.П., Воскобойников Н.Б./1996
9. Свойства редких элементов. Справочник/ Филянд М.А., Семенова Е.И./1964
10. Методы элементоорганической химии. Литий, натрия, калий, рубидий, цезий (в двух книгах). Книга 1/Талалаева Т.В., Кочешков К.А./1971
11. Руководство по неорганическому синтезу/Т.3/Г.Брауэр/Москва/1985
12. Электролиз в металлургии редких металлов/ Каплан Г.Е., Силина Г.Ф., Остроушко Ю.И. / Металлургиздат, 1963.
13. Металлургия редких металлов/Конспект лекций/Баймаков Ю.В./ ЛПТИ им. М.И. Калинина, 1969.
14. Развитие в СССР металлургии редких металлов и полупроводниковых материалов/ Сажин Н. П./Москва/1967
15. Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов/ Бурмакин Е.И. /Москва/1992

Спасибо за внимание!

Ионообменные колонки



Ионообменники в аналитической химии. Свойства и применение в неорганической химии/ В 2х частях/1/М.

Мартин / Москва / 1985

Оценка «Дешевизны»

Стоимость реализации метода =

- 1. Стоимость ед. времени рабочей силы
- 2. Стоимость реактивов
- 3. Стоимость амортизирующего оборудования)



НА ХИМ. ТУРНИРЕ – НЕ ИМЕЕТ СМЫСЛА!



Мы оцениваем стоимость по стоимости реактивов в каталоге.

Методика «игры в осадок»

1. Берём 100 г воды.
2. Нагреваем и термостатируем при 95°C .
3. Насыпаем RbCl до насыщенного р-ра.
4. Отделяем от осадка.
5. Медленно, при постоянном помешивании, насыпаем NaOH . При некотором количестве наблюдаем выпадение осадка NaCl . В сетчатом фильтре добавляем NaOH до тех пор, пока он может растворяться.
6. Вынимаем и очищаем сетчатый фильтр от NaOH .
7. Начинаем добавлять в сетчатый фильтр RbCl до тех пор, пока он растворяется.
8. Пункт 5 повторяется.
9. Пункт 6 повторяется.
10. Повторяем операции до тех пор, пока NaOH или RbCl не прекратят растворяться.

Расчёты для приготовления растворов (метод №1)

Необходимая нам концентрация RbOH в р-ра – 0,1 моль/литр.
Составим ионные уравнения:

- $\text{RbOH} \leftrightarrow \text{Rb}^+ + \text{OH}^-$
- $\text{RbCl} \leftrightarrow \text{Rb}^+ + \text{Cl}^-$
- $\text{LiOH} \leftrightarrow \text{Li}^+ + \text{OH}^-$

Делаем вывод, что кол-во в-ва RbOH и LiOH равны, а далее, для удобства расчётов берём равные объёмы и равные концентрации названных в-в. V каждого = $1\text{л}(1000\text{ мл}):2 \rightarrow 0,5\text{л}$.
 $C=n/V$, откуда следует, что $n= C \cdot V$. Тогда $n= 0,1\text{моль/л} : 0,5\text{л} = 0,2\text{ моль}$.

Найдём массу необходимых в-в.

«Игра в осадок»

Температура	RbCl	RbOH	KOH	KCl	LiCl	LiOH	NaCl	NaOH
0	77		95,7	28	69,2	12,7	35,65	77
10	84		103	31,2	74,5	12,7	35,72	84,4
20	91	179 ¹⁵	112	34,2	83,5	12,8	35,89	91,1
30	98		126	37,2	86,2	12,9	36,09	97,6
40	104		134	40,1	89,8	13	36,37	103,5
50	109	282 ⁴⁷	144	42,6	95	13,3	36,69	108
60	115		154	45,8	98,4	13,8	37,04	115,5
70	120		158	49	106	14,5	37,46	122,3
80	127		164	51,3	112	15,3	37,93	127,2
90	133		170	53,9	121	16,4	38,47	133
100	143	964 ⁹⁵	178	56,3	128	17,5	38,99	138,9

Схема установки для электролиза

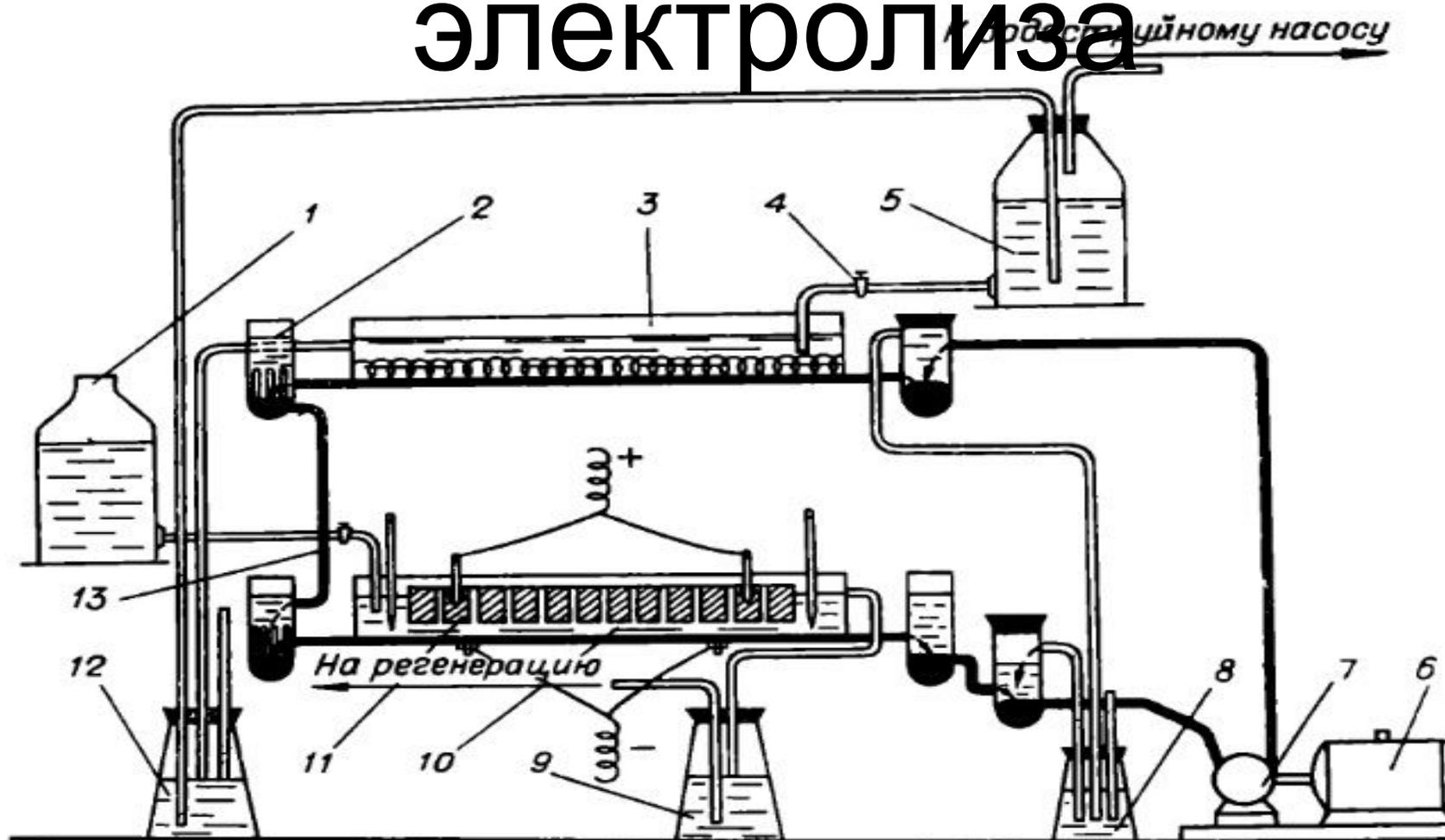


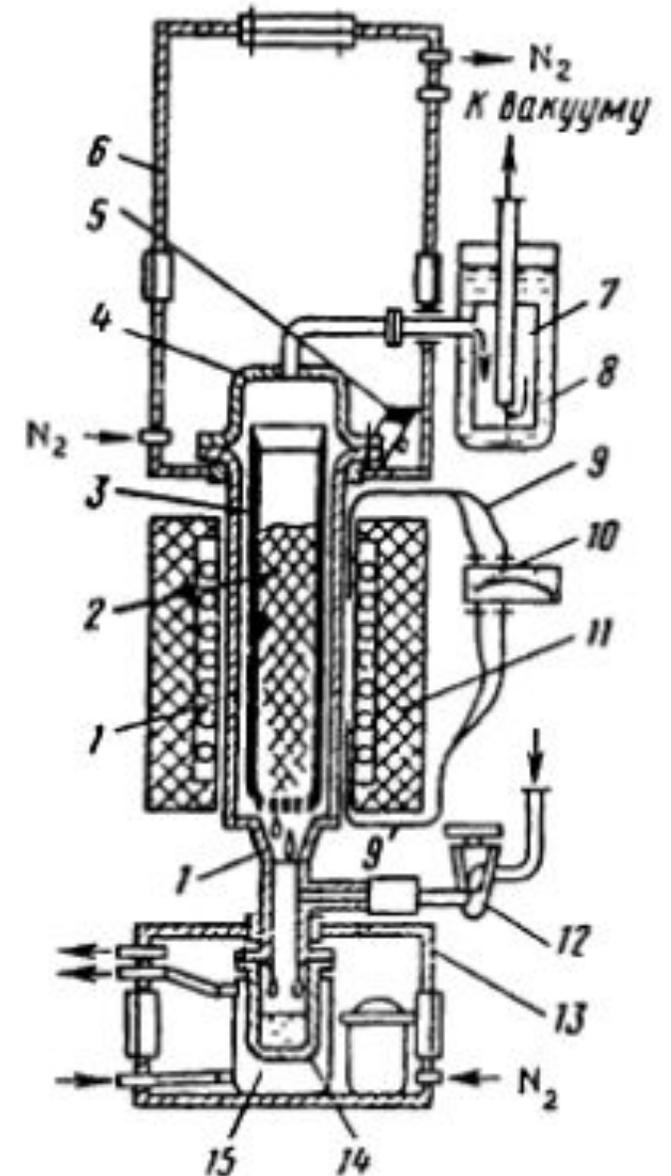
Рис. 1. Схема установки для электролиза:

1 — склянка с исходным хлоридом; 2 — ртутный затвор; 3 — разлагатель; 4 — кран для регулирования подачи разлагающего раствора; 5 — склянка с разлагающим раствором; 6 — мотор; 7 — ртутный насос; 8, 12 — сборники щелочи; 9 — сборник обратного хлорида; 10 — электролизер; 11 — графитовый анод; 13 — кран для регулирования подачи раствора хлорида.

Установка для вакуумтермического восстановления

Рис. 2.6. Схема лабораторной установки для вакуумтермического получения рубидия и цезия:

1 — реактор; 2 — шихта; 3 — рабочий патрон; 4 — крышка реактора; 5 — крышка патрона; 6, 13 — сухие камеры; 7 — ловушка; 8 — стакан с охлаждающей смесью; 9 — термопары; 10 — гальванометр; 11 — электрическая печь; 12 — вакуумный кран; 14 — приемник жидкого металла; 15 — холодильник приемника



РУКОВОДСТВО ПО ЭКСПЛУАТАЦИИ ТИТРАТОРА TitroLineEasy

1. Открыть кран для подачи воздуха в склянку.
2. Включить прибор (кнопка расположена на задней панели прибора справа внизу).
3. Дождаться когда загорится основное меню:

device ready

pH endpoint <START>

pH=8.8 <↓><↑>

Rinsing <F1>

Calibrate <CAL>

MODE: EP/EQ/Man <SET>

4. Убедиться, что поршень заполнен раствором и в нем нет пузырьков воздуха (если это не выполняется, то см. указания ниже).

5. Поместить электрод и наконечник титратора в анализируемый раствор на \square 3 см, при этом электрод должен находиться на расстоянии \square 1 см от дна стакана.

6. Положить в стакан стержень магнитной мешалки и включить мешалку.

7. Стрелками <↓> или <↑> установить необходимое значение pH.

8. Нажать <START>.

9. Когда титрование будет закончено, прибор подаёт звуковой сигнал и на дисплее загорается следующее меню (числа, указанные курсивом, будут соответствовать вашей аналитической задаче):

Analysis EP ready

End pH achieved

Start pH= 2,52 / T=25

End pH= 7,14 / T=25

Consumpt=

10. Записать полученный объем в рабочий журнал.

11. Нажать <STOP>.

12. Промыть электрод дистиллированной водой до pH = 5,5. Оставить электрод на хранение в дистиллированной воде.