

546  
148

Ленинъ Л. К.  
Неорганический  
синтез.



044  
848

РЕДАКТОР Ю. А. АРБУЗОВ. ТЕХНИЧЕСКИЙ РЕДАКТОР Р. Г. НЕЙМАН  
Сдано в набор 31/X-31 г. Подписано к печати 29/III-32 г.  
ГХТИ №52 Индекс 10—5—2  
Кол. п. ч. л. 12 $\frac{1}{2}$ . Кол. печ. знаков в листе 53856  
Формат 62x94

Москва. Уполномоченный Главлита Б 18831

Зак. № 1247.

16-я типография треста «Полиграфкнига», Трехпрудный,

## ПРЕДИСЛОВИЕ.

Предлагаемый учебник представляет собой введение в препаративную неорганическую химию. Мысль о его составлении возникла в результате проведенного в течение последних шести лет практикума по неорганическому синтезу, организованному покойным проф. Н. А. Ш и л о в ы м при кафедре неорганической химии быв. химического факультета МВТУ (ныне 2-й Московский химико-технологический институт).

Курс неорганического синтеза преследует те же цели, что и подобный ему практикум по органической химии, т. е. ставит своей задачей способствовать более углубленному и совершенному изучению неорганической химии и подготовке к самостоятельной исследовательской работе в этой области. Эта задача приобретает особо важное значение в переживаемый нами момент грандиозного развития основной химической промышленности и намечающегося интенсивного роста неорганической индустрии вообще. Однако, в то время как значение практикума по органической химии давным давно общепризнано и он введен в качестве необходимой и обязательной подготовки для специалиста-органика решительно во всех наших вузах, необходимость аналогичного практикума и по неорганической химии для специалиста-неорганика осознана далеко не всеми, и, насколько автору известно, опыт организации такого практикума у нас, в Союзе, был впервые осуществлен в лаборатории неорганической химии МХТИ. В силу такой недооценки, кроме изданного в 1908 г. перевода «Примеров для упражнений по неорганической экспериментальной химии» Г. и В. Бильтц, на русском языке до настоящего времени не появлялось более ни одного учебника по препаративной неорганической химии.

На основании опыта проведенного практикума предлагаемая книга разделена на две части: общую и специальную. В общей части излагаются физико-химические основания главнейших препаративных операций и даются указания общего характера. Специальная часть разбита на две главы: в первой собраны примеры получения некоторых элементов в свободном состоянии и приготовления более простых соединений, которые располагаются по элементам; во второй—примеры сложных комплексных соединений. Это разделение материала проведено, впрочем, не вполне строго, и в целях большей наглядности безводные соли, напр., не отделены от их гидратов, хотя последние и принадлежат вне всякого сомнения к классу комплексных соединений. Так как обычно при первоначальном изучении неорганической химии отделу комплексных соеди-

нений не уделяется должного внимания, автор счел необходимым предпослать этой главе краткое теоретическое вступление, в котором излагаются основные положения «координационной теории» Вернера.

При составлении этого руководства автор пользовался перечисленными ниже литературными источниками, в особенности прекрасной книгой Борнемана (Bornemann, «Anorganische Präparate»). Ссылки на журнальную литературу приводятся в тексте. Все описанные методы проверены на практике в вышеназванной лаборатории, некоторые из них подверглись при этом изменению и дополнению.

За все указания на недостатки этой книги и на желательные исправления и дополнения автор будет весьма признателен.

*Л. Лепинь.*

Москва, Июль 1931.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorganisch. Chemie, 7. Aufl.
2. Abegg, Handbuch d. anorgan. Chemie.
3. Vanino, Handbuch der präparativen Chemie, I Band. Anorgan. Teil.
4. Bornemann, Anorganische Präparate, 1926.
5. Erdmann, Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate.
6. Rüst, Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate.
7. Stähler, Tiede u. Richter, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie.
8. H. u. W. Biltz, Übungsbeispiele aus der anorganische Experimentalchemie.
9. I. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and theoretical Chemistry.
10. Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen.
11. R. Weinland, Darstellung anorganischer Präparate.
12. R. Weinland, Einführung in die Chemie der Komplex-Verbindungen.
13. A. Werner Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.

## ОБЩАЯ ЧАСТЬ.

### ВВЕДЕНИЕ.

Задача препаративной химии—из одних веществ получить другие, новые вещества.

Каждое вещество может быть получено целым рядом способов как в лаборатории, так и на заводе. Однако практическая ценность их далеко не одинакова: она определяется главным образом тремя основными факторами: 1) временем, которое затрачивается на проведение всего процесса, 2) качеством получаемого вещества, его чистотой, а, в случае твердых веществ, часто и его внешней формой и 3) количеством получаемого продукта, так называемым «выходом реакции», который должен по возможности приближаться к теоретическому расчету, производимому на основе стехиометрии.

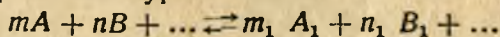
Время, затрачиваемое на получение того или другого вещества, зависит прежде всего от скорости самой химической реакции. Как учит тому теоретическая химия, скорость всякой химической реакции определяется прежде всего 1) концентрацией реагирующих веществ, согласно закона «действующих масс» и 2) температурой. Чем больше концентрация и чем выше температура, тем больше скорость реакции. При повышении температуры на  $10^\circ$  скорость реакции увеличивается примерно в 2 раза.

Однако не всегда можно повышать температуру до той скорости, которая практически была бы желательной и достаточной. Ибо каждую химическую реакцию теоретически можно рассматривать как обратимую, если только продукты реакции не могут быть вполне удалены из сферы реакции.

Каждая обратимая реакция заканчивается тогда, когда наступает так называемое «химическое равновесие», характеризуемое тем, что при постоянной температуре и равенстве прочих внешних условий отношение между произведениями концентраций реагирующих веществ есть величина постоянная:

$$K_T = \frac{C_A^m \cdot C_B^n \dots}{C_{A_1}^{m_1} \cdot C_{B_1}^{n_1} \dots} = \text{const (при } T = \text{const)}.$$

для процесса, выражаемого уравнением:



При изменении температуры (и прочих внешних факторов) сейчас же изменяется и это отношение,—происходит сдвиг равновесия в ту или другую сторону. По принципу Ле Шателье—Вант-Гоффа всякое увеличение

температуры вызовет процесс, идущий с поглощением тепла; при понижении температуры начнет преобладать, наоборот, реакция, идущая с выделением тепла.

Таким образом, если данная реакция экзотермична и обратима, то с увеличением температуры может наступить момент, когда начнет преобладать обратный, эндотермический процесс и количество получаемого вещества, несмотря на увеличивающуюся скорость реакции, за единицу времени не только не будет возрастать, но станет убывать, т. е. выход реакции будет малым.

Таким образом каждая экзотермическая реакция должна характеризоваться своей оптимальной температурой, при которой скорость реакции практически достаточна, и выход получается наибольшим.

Существует однако возможность повысить скорость реакции, не повышая температуры. Такая возможность открывается в так называемых катализаторах, веществах, которые изменяют скорость реакции, но сами при этом не претерпевают существенных изменений и позволяют провести реакцию при значительно более низких температурах, при которых обратный процесс практически не имеет значения.

Наоборот, когда получаемое вещество эндотермично, т. е. образуется с затратой тепла и реакция идет при высоких температурах, то в этом случае, напротив, понижение температуры будет вызывать обратный процесс (экзотермический), и практическая задача заключается в том, чтобы эндотермическое вещество охладить до низких температур (при которых обратная реакция пойдет с ничтожной скоростью) с такой быстротой, чтобы оно не успело измениться («химическая закалка»), проходя через интервал температур, где скорость обратного процесса еще достаточно велика.

Эти общие положения касаются всех вообще химических реакций, как гомогенных, т. е. протекающих в одной фазе, например в газовой среде или в растворе, так и гетерогенных, протекающих между веществами, находящимися в различных агрегатных состояниях (жидком, твердом или газообразном). В последнем случае однако скорость реакции будет определяться не только концентрацией взятых веществ, температурой или давлением, но и величиной поверхности раздела между отдельными фазами, а также скоростью диффузии реагирующих веществ к этой поверхности раздела.

## ГЛАВНЕЙШИЕ ОПЕРАЦИИ ПРЕПАРАТИВНОЙ ХИМИИ.

### А. ИЗМЕЛЬЧЕНИЕ.

Так как для большинства препаративных работ исходным материалом служат твердые вещества, а следовательно реакция будет протекать в гетерогенной среде, то первой операцией, с которой обычно начинается работа, является предварительное измельчение исходных продуктов, ведущее к увеличению поверхности раздела между реагирующими фазами, а тем самым и к ускорению всего процесса. В зависимости от свойств данного вещества для измельчения твердых продуктов применяются различные методы. В случае достаточно хрупких веществ употребляются ступки, изготовленные из различного материала—стеклянные, фарфоровые, медные, стальные, агатовые—причем измельчение веществ может производиться как вручную, так и механическим путем. В том случае, если приходится измельчать большие порции вещества (что при препаративных учебных задачах встречается сравнительно редко), обрабатывают небольшие порции материала, отсеивая от времени до времени через металлическое сито мелкие частицы от крупных. Рациональнее конечно в этом случае пользоваться мельницей (ручной или механической), особенно в тех случаях, когда исходным материалом служат минералы. Неподдающиеся такой обработке очень твердые и ковкие материалы, какими являются например некоторые металлы, применяют в виде мелких стружек или пыли, изготовляемых на специальных станках; наоборот, мягкие и тягучие материалы при помощи особых механических прессов выдавливаются в тонкие проволоки (металл Na). В недостаточно оборудованных механическими приспособлениями лабораториях резку металлов можно производить при помощи ножниц для резки металлов, а мягкие материалы—разрезать обыкновенным ножом.

### Б. РАСТВОРЫ И ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЕ

Самым совершенным видом измельчения веществ является конечно их молекулярное раздробление, которое, как известно, достигается тогда, когда одно вещество образует в другом (соль, сахар—в воде) так называемый истинный раствор. Поэтому-то реакции, протекающие между растворенными веществами, совершаются наиболее легко и быстро. Особенно это характерно для неорганических веществ, большинство которых распадается в растворе на ионы, т. е. заряженные атомы или группы атомов, которые гораздо более реакционноспособны, чем более бедные энергией недиссоциированные молекулы (например органических веществ). Отсюда понятна та роль и значение, которое имеют растворы в препаративной химии (как заводской, так и лабораторной).

Большинство растворимых в том или другом растворителе веществ характеризуется при данных условиях—температура, давление, а для твердых веществ и размеры частиц—определенным пределом растворимости, т. е. в определенном объеме растворителя может быть растворено лишь строго определенное количество растворяемого вещества (исключение представляют некоторые жидкости, смешивающиеся во всех пропорциях, а также так называемые смешанные кристаллы—изоморфные смеси,—которые можно представить как твердые растворы, образующиеся при любой концентрации компонентов смеси). И обратно, для получения из данного количества вещества насыщенного раствора необходимо взять строго определенный объем растворителя. Раствор, содержащий при данных условиях максимум растворенного вещества, называется **насыщенным раствором**. Введенное в раствор сверх этого количества вещество остается нерастворенным. Таким образом насыщенный раствор является раствором, находящимся в равновесии с растворяемым веществом. Согласно правилу фаз концентрация насыщенного раствора (для двухкомпонентной системы) при постоянных внешних условиях есть величина постоянная. Эта концентрация и является мерой растворимости того или другого вещества при данных условиях.

Растворимость вещества может быть выражена различным образом:

1) указывается количество вещества (в граммах), растворяющееся с образованием насыщенного раствора в 100 г растворителя (например в 100 г  $H_2O$  при  $0^\circ$  растворяется 72,9 г  $NaNO_3$ , 36,5 г  $NaCl$ );

2) указывается то весовое количество растворителя, которое необходимо для растворения 1 г данного вещества (например 1 г  $NaNO_3$  при  $0^\circ$  растворяется в 1,77 г  $H_2O$ ).

3) указывается число грамм-молекул (молей) вещества, растворяющихся в 100 молях растворителя (например в 100 молях воды при  $0^\circ$  растворяется 15,4 моля  $NaNO_3$ ).

Таким образом, имея  $a$  граммов растворяемого вещества, необходимо по меньшей мере  $b$  граммов растворителя, чтобы получить  $(a+b)$  граммов насыщенного раствора. Можно однако брать для растворения и большее количество растворителя— $(b+x)$  граммов. Полученный  $[(a+b+x)$  граммов] раствор уже не будет насыщенным. Точно так же, имея  $d$  граммов растворителя, необходимо  $c$  граммов растворяемого вещества, чтобы получить  $(c+d)$  граммов насыщенного раствора. Но можно взять и меньше, чем  $d$  граммов растворяемого вещества, например  $(d-y)$  граммов, причем  $d > y > 0$ . Раствор, концентрация которого при данных условиях (температура, давление) меньше концентрации насыщенного, носит название **ненасыщенного раствора**. При данных условиях концентрация ненасыщенного раствора может варьировать от 0 до концентрации насыщенного раствора.

Концентрация раствора, как насыщенного, так и ненасыщенного, также может быть выражена различным образом:

1) Обычно указывается количество растворенного вещества, содержащееся в 100 г раствора, или

2) число молей растворенного вещества, содержащихся в 1 л раствора. Это так называемые молярные растворы, объемы которых при

реакции относятся между собой, как коэффициенты стехиометрического уравнения, выражающего данную реакцию. (Например для нейтрализации 1 л 1-молярного раствора серной кислоты потребуется 2 л молярного раствора едкого натра). Или, наконец,

3) число грамм-эквивалентов растворенного вещества в литре раствора. Нормальные растворы, реагирующие в равных объемах.

Из факторов, определяющих растворимость данного вещества в том или другом растворителе, наибольшее значение имеет температура (рис. 1). Растворимость например твердых веществ в жидкостях в большинстве случаев с повышением температуры возрастает, растворимость газов, наоборот, уменьшается. Это можно объяснить тем, что при растворении в жидкостях вещества переходят в жидкое состояние. Как известно переход из твердого состояния в жидкое связан с поглощением тепла, переход же из газообразного в жидкое, наоборот, — с выделением тепла. Поэтому нагревание будет способствовать переходу вещества из твердого состояния в жидкое, и, наоборот, препятствовать переходу из газообразного в жидкое. По этой же причине при растворении твердых веществ в жидких растворителях наблюдается в большинстве случаев охлаждение<sup>1</sup>, при растворении газов, — наоборот, — разогревание.

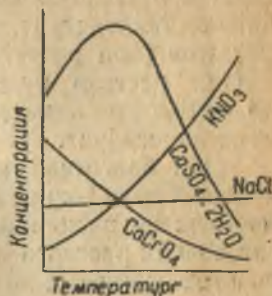


Рис. 1.

Насыщенные при высокой температуре растворы твердых веществ имеют таким образом большую концентрацию, чем растворы их, насыщенные при низких температурах, и при охлаждении их избыток растворенного вещества выделяется в виде кристаллов (см. кристаллизацию).

Осторожным охлаждением насыщенного при высоких температурах раствора, в отсутствие растворяемого вещества, можно получить так называемые пересыщенные растворы. Концентрация таких пересыщенных растворов будет, очевидно, больше концентрации насыщенного раствора ( $C_{\text{пересыщ.}} > C_{\text{насыщ.}}$ ) при той же температуре. Степень пересыщения определяется разницей между температурой первоначального нагрева и конечной температурой, достигнутой при охлаждении. Таким образом, при одной и той же температуре мы можем иметь пересыщенные растворы различной концентрации. Пересыщенные растворы, подобно ненасыщенным, не стоят в равновесии с растворяемым веществом, и введение в пересыщенный раствор ничтожного его количества (затравки) тотчас же вызывает выделение растворенного вещества из раствора: пересыщенный раствор переходит в насыщенный. Иногда такую кристаллизацию пересыщенного раствора можно вызвать простым встряхиванием или перемешиванием раствора (см. кристаллизацию).

Для некоторых твердых веществ наблюдается аномальная растворимость (рис. 1), т. е. известны вещества, растворимость которых с повышением температуры понижается, а растворение сопровождается выде-

<sup>1</sup> Растворение некоторых солей дает такое сильное охлаждение, что может служить в качестве способа для получения низких температур в отсутствие льда.

лением тепла. Такое выделение тепла наблюдается например при растворении безводных солей в том или другом растворителе и связано с гидратацией или сольватацией растворенного вещества (тепловой эффект которой всегда положителен), т. е. с образованием сложных соединений (гидратов или сольватов) растворенного вещества с растворителем.

Понижение растворимости кристаллогидратов с температурой можно объяснить, напротив, дегидратацией их частиц, т. е. распадом их при повышенной температуре на более бедные водой гидраты или переходом гидратов снова в безводную соль. Растворимость безводных солей при одной и той же температуре значительно больше растворимости их кристаллогидратов (при расчете на безводную соль). Поэтому в отношении последних раствор будет пересыщенным; при кристаллизации его будет выделяться не безводная соль, но устойчивый при данной температуре кристаллогидрат.

При приготовлении растворов таких солей необходимо учитывать, из какой соли—кристаллогидрата или безводной—мы исходим. Растворимость их при различных условиях будет совершенно различной, и для приготовления раствора определенной концентрации (рассчитываемой обычно на безводную соль) необходимо будет исходить из различных количеств обеих солей. При приготовлении насыщенных растворов весьма рекомендуется пользоваться диаграммами равновесия систем: вода—соль, или так называемыми кривыми растворимости, позволяющими весьма точно приготовить раствор для любой температуры, лежащей в пределах устойчивости данного вещества.

Вторым фактором, влияющим на растворимость, является давлени е. На растворимость твердых или жидких веществ однако давление влияет в такой ничтожной степени, что этим фактором можно вполне пренебречь (сколько-нибудь заметная разница в растворимости твердых веществ обнаруживается лишь при очень высоких давлениях, до сотен атмосфер). Совершенно обратное наблюдается для газов, растворимость которых по закону Генри увеличивается прямо пропорционально их парциальному давлению. Весьма часто однако растворение газов сопровождается изменением его молекулярного состояния и химическим взаимодействием с растворителем, что вызывает значительные отступления от закона Генри.

И, наконец, в качестве третьего фактора при растворении твердых веществ играют роль размеры твердых частиц. Это влияние начинает сказываться от величины частиц около  $2 \mu$  в диаметре ( $\mu = 0,001 \text{ мм}$ ). Так например, в 1 л воды при  $25^\circ$  согласно Оствальду растворяется 2,058 г гипса при величине частиц, равной  $4 \mu$ , и 2,475 г при  $0,6 \mu$ . Практически эта зависимость имеет значение лишь в случае трудно растворимых веществ.

Приготовление растворов твердых веществ. Если ввести в какой-либо растворитель, например воду, кристаллы растворимого в воде твердого вещества, то через некоторое время вокруг него образуется слой насыщенного раствора и растворение должно было бы прекратиться. Однако благодаря наличию осмотического давления, растворенное вещество начинает диффундировать из насыщенного слоя в чистую воду, точно также как и вода начнет проникать в насыщенный раствор; последний становится более разбавлен-

ным, и растворяемое вещество снова растворяется. Такой процесс будет продолжаться до тех пор, пока весь введенный кристаллик не растворится и во всем растворе не установится одинаковая концентрация; при достаточно большом количестве взятого вещества раствор получится насыщенным, и часть взятого вещества останется нерастворенной. Если не перемешивать механически раствор, то процесс растворения обычно протекает очень медленно, и поэтому на практике прибегают к механическому перемешиванию или взбалтыванию для того, чтобы ускорить доступ растворителя к растворяемому веществу. Кроме того рекомендуется (на основании сказанного выше) для ускорения процесса брать вещество по возможности хорошо измельченным, в виде порошка. И наконец, там, где это допустимо, производят нагревание раствора до кипения, так как с увеличением температуры увеличивается скорость растворения (в нормальных случаях и растворимость), а кроме того кипение само по себе вызывает перемешивание вещества.

Весьма удобен следующий практический способ растворения: растворяемое вещество подвешивается на уровне поверхностного слоя жидкости в воронке с отрезанной шейкой или в конусе с отверстиями. Образующийся при соприкосновении с растворителем раствор будет иметь больший удельный вес, чем чистый растворитель, а поэтому будет струиться вниз, давая доступ к растворяемому веществу новым порциям чистого растворителя.

Приготовление растворов жидкостей, имеющих ограниченную растворимость, обыкновенно достигается многократным взбалтыванием смеси при данной температуре; равновесие достигается в течение нескольких минут, после чего оба слоя жидкости отделяются через делительную воронку.

При насыщении жидкостей газами в случае большой растворимости газа в данном растворителе рекомендуется трубку, подводющую газ, не опускать в жидкость, а оставлять на расстоянии полу-сантиметра от поверхности жидкости, или же подводить газ через очень широкую трубку (можно воспользоваться воронкой, укрепляемой шейкой кверху), погружаемую в жидкость не глубже, чем на 1 см.

В случае, если раствор окажется не вполне прозрачным<sup>1</sup>, его фильтруют, если это необходимо, применяя для тонких взвесей более плотные, для грубых—менее плотные (обычная фильтровальная бумага) фильтры. Последние фильтруют быстрее, но не задерживают тонкой мути. Горячие растворы фильтруются быстрее, нежели холодные.

## В. РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ И ИХ ОЧИСТКА.

Одной из главнейших операций препаративной химии является выделение полученного вещества в чистом виде: отделение его от других продуктов реакции и очистка. Эта операция может вестись различным образом.

<sup>1</sup> Продажные препараты очень часто содержат пыль и другие механические примеси, нерастворимые в данном растворителе. Иногда муть возникает в результате образования нерастворимых осадков при взаимодействии растворяемого вещества с примесями, находящимися либо в самом растворителе, например не destilлированная вода, либо в препарате.

В случае твердых веществ выделение их из реакционной среды (обычно раствора) производится путем осаждения в виде мелкокристаллического или аморфного осадка, или же в виде крупных кристаллов— кристаллизация. Получаемый непосредственно из реакционной среды препарат никогда не бывает чист, захватывая в качестве примесей остальные продукты реакции, и требует повторной, иногда многократной (в случае например образования изоморфных смесей) перекристаллизации из чистого растворителя.

Если твердое вещество обладает способностью, не плавясь, переходить в газообразное состояние для выделения его из смеси других твердых веществ (нелетучих) или последующей очистки, производят его возгонку или сублимацию (например иода, некоторых безводных галоидных или сернистых соединений металлов).

Для отделения и очистки жидких продуктов применяют простую или фракционированную (если имеется несколько жидких продуктов) перегонку (дестилляцию).

Для очистки газообразных веществ пользуются физическими или химическими поглотителями; при более точных работах применяют метод ожижения газов и их последующей фракционировки.

#### а) Выделение и очистка твердых веществ.

Для выделения твердого вещества из раствора существует несколько путей, выбор которых зависит от той конечной цели, которая ставится задачей.

I. Полное выделение растворенного вещества из раствора путем:

- 1) выпаривания раствора досуха при атмосферном давлении или под уменьшенным давлением, или
- 2) медленного испарения при обыкновенной температуре (при атмосферном давлении или в вакууме).

II. Частичное выделение растворенного вещества путем:

- 1) испарения раствора при обычной температуре до кристаллизации:
  - а) при атмосферном давлении или
  - б) при уменьшенном давлении;
- 2) выпаривания раствора до получения горячего насыщенного раствора и последующей:
  - а) медленной кристаллизации (при медленном охлаждении);
  - б) быстрой кристаллизации (быстрое охлаждение);
- 3) или высаливания, т. е. прибавления третьего вещества, понижающего первоначальную растворимость данного вещества в чистом растворителе (например спирта—к воде, хлороводорода—к водному раствору щелочных хлоридов).

III. Выделение растворенного вещества при одновременной отгонке (дестилляции) растворителя.

Эта последняя задача ставится обычно в тех условиях, когда в качестве растворителя применялись такие дорогие продукты как эфир, спирт, ацетон, сероуглерод и др.

**Выпаривание или испарение растворов досуха.**

Производится обычно в тех случаях, когда не стремятся к получению особенно чистого препарата, служащего в качестве исходного «сырого» материала для получения других препаратов. В зависимости от устойчивости данного вещества в отношении температуры, выпаривание можно производить или на голом огне, доводя раствор до кипения, или испарять раствор при обыкновенной температуре в широком открытом сосуде <sup>1</sup>. Так как упругость паров раствора обычно (при растворителе—воде) очень невелика, то испарение при обыкновенной температуре происходит очень медленно; его можно ускорить однако, работая под колоколом (рис. 2) в разреженном пространстве или пользуясь эксикаторами (рис. 3 в); можно применять то и другое одновременно, испаряя раствор в



Рис. 2.



Рис. 3 а.



Рис. 3 в.

вакуум-эксикаторах (рис. 3 а). Испарение идет тем быстрее, чем суше окружающая атмосфера и чем меньше давление над раствором.

Выделение твердого вещества при выпаривании начинается, как только раствор при данных условиях станет насыщенным (если только при этом исключено пересыщение). Получается грубо-кристаллическая масса, увеличивающаяся по мере испарения раствора и обычно, в виде кристаллической корки, затягивающая поверхность жидкости. Такая корка препятствует дальнейшему испарению раствора, поэтому необходимо все время перемешивать раствор (лучше всего при помощи механической мешалки). Выпаривание таких насыщенных растворов на голом огне сопровождается обычно толчками и разбрызгиванием; для избежания этого выпаривание производят на водяной или паровой бане, или,

<sup>1</sup> Испарение раствора при обыкновенной температуре может происходить лишь в том случае, если упругость пара раствора меньше упругости водяных паров или паров данного чистого растворителя в окружающей атмосфере, что обычно и имеет место в случае разбавленных растворов. Чем концентрированнее раствор, тем больше понижается упругость пара раствора, и в случае веществ, имеющих большую растворимость, понижение упругости пара раствора может быть так велико, что упругость его паров будет меньше упругости водяных паров при обыкновенной температуре. Такой раствор не может быть испарен при обыкновенной температуре, например растворы щелочей, хлористого кальция и др.).

если требуется более высокая температура, на воздушной или песочной, дающих более равномерный нагрев.

### Кристаллизация.

Кристаллизацию растворов путем медленного их испарения при низких температурах производят в тех случаях, когда хотят получить особенно хорошо образованные кристаллы или когда вещество очень чувствительно к повышению температуры. Хорошо образованные кристаллы получаются тем лучше, чем медленнее они образуются. Для ускорения процесса, точно так же как при полном удалении растворителя, испарение производят в эксикаторах или под уменьшенным давлением, иногда применяется то и другое одновременно (вакуум-эксикаторы).

В случае термически устойчивых веществ концентрирование раствора производят путем упаривания раствора до тех пор, пока не получат насыщенного при высокой температуре раствора.

При медленном и осторожном охлаждении горячего насыщенного раствора можно получить хорошо образованные крупные кристаллы, достигающие иногда нескольких сантиметров длины. Особенно хорошо образованные кристаллы, с правильно развитыми гранями, можно получить, подвесивая (как «затравку») в охлаждаемый пересыщенный раствор на тонком волоске или шелковой нити небольшой кристаллик растворенного вещества<sup>1</sup>. Крупные кристаллы обычно получают при повторной кристаллизации (перекристаллизации), когда препарат уже достаточно очищен, так как крупные кристаллы обычно захватывают при кристаллизации часть своего маточного раствора (под последним разумеем насыщенный раствор, находящийся в равновесии с выделенными кристаллами) в виде отдельных включений, со всеми теми примесями, которые могут находиться в маточном растворе (такие включения например в минералах достигают иногда значительных размеров).

При быстром охлаждении горячего раствора, сопровождаемом встряхиванием или перемешиванием, растворенное вещество выпадает из раствора в виде мелкокристаллического осадка. Кристаллизация в этих условиях приводит к очень чистому продукту, так как мелкие кристаллы, в противоположность крупным, почти не содержат никаких включений маточного раствора, если только примеси, заключенные в маточном растворе, не дают с данным выделяемым веществом изоморфных смесей и не образуют двойных солей. Поэтому в большинстве случаев первая кристаллизация из раствора, содержащего и другие продукты реакции, не может считаться окончательной, и для очистки полученного продукта приходится производить повторную кристаллизацию — перекристаллизацию, производимую иногда, в зависимости от состава раствора, несколько раз: дробная или фракционированная кристаллизация.

<sup>1</sup> Так как правильный рост кристаллов зависит от равномерной диффузии растворенного вещества ко всем граням кристалла, то наиболее совершенная кристаллизация достигается в особо сконструированных приборах, позволяющих или все время вращать растущий кристалл, или, наоборот, все время быстро обновлять слой раствора около кристалла.

При кристаллизации веществ, выделяющихся из водного раствора с определенным количеством кристаллизационной воды, необходимо производить кристаллизацию в тех пределах температур, в которых данный кристаллогидрат является устойчивым. Так например, при кристаллизации серноокислого никеля выше  $30^\circ$  выделяется кристаллогидрат  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , при кристаллизации при температуре ниже  $30^\circ$  выделяется семиводная соль  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; подобно серноокислому никелю ведут себя и другие сульфаты. Для определения пределов устойчивости того или иного кристаллогидрата необходимо изучить диаграмму его равновесия с водой на всем протяжении температур, при котором существует данная система: растворитель — растворимое вещество. Для некоторых веществ известно существование метастабильных (неустойчивых) при данных условиях состояний, переходящих при соприкосновении с устойчивой фазой тотчас же в эту последнюю. Так например, из кристаллогидратов сульфата натрия в обыкновенных условиях устойчивым является десяти-водная соль, однако осторожной кристаллизацией пересыщенного раствора можно получить семи-водный гидрат, тотчас же переходящий в декагидрат, в присутствии ничтожнейшей затравки последнего. Растворимость метастабильной фазы всегда больше растворимости стабильной.

Еще более сложные случаи могут наблюдаться при кристаллизации двойных солей, некоторые из которых выделяются не только в строго определенных температурных пределах, но и при строго определенных относительных концентрациях обоих компонентов в растворе (например  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (карналлит);  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , и др.; подробнее об этом ниже, при двойных солях соответствующих металлов).

Зная кривую растворимости данного вещества (*c, t*-диаграмма), можно теоретически подсчитать, какое количество кристаллов выделится из пересыщенного раствора при данной температуре, если степень пересыщения раствора известна (из количества исходного продукта). Таким образом, при кристаллизации вещества мы всегда будем иметь потерю в веществе; чем ниже однако температура кристаллизации (в нормальных случаях), тем больше получится выход. Из остающегося маточного раствора путем дальнейшего его концентрирования можно, разумеется, получить новую порцию (фракцию) кристаллов, всегда однако более загрязненных. Маточные растворы обычно перерабатываются в тех случаях, когда полученное количество вещества значительно расходится с ожидаемым теоретически (согласно подсчету).

### Высаливание.

Выделение растворенного вещества из раствора прибавлением третьего вещества применяется обычно в тех случаях, когда имеют дело с веществом, очень хорошо растворимым в данном растворителе, или когда растворимость вещества в очень малой степени зависит от температуры (как например  $\text{NaCl}$ ), а также когда хотят получить вещество в очень чистом виде. Так например, при прибавлении спирта к насыщенному на холоду (или просто очень концентрированному) раствору  $\text{FeSO}_4$  получаем обиль-

ный осадок очень чистого сульфата железа. Хлористый натрий почти нацело осаждается при пропускании через концентрированный раствор поваренной соли газообразного хлороводорода, так как хлористый натрий растворим в воде, но не растворим в соляной кислоте, которая при этом образуется. Эта операция ведет не только к выделению данного вещества из раствора, но одновременно и к его очистке (спирт, например, растворяет соли окисного, но не растворяет солей закисного железа; соляная кислота—не растворяет  $\text{NaCl}$ , но хорошо растворяет хлористый магний, всегда присутствующий в поваренной соли).

### Перекристаллизация.

Рассмотрим несколько подробнее некоторые случаи очистки препаратов путем перекристаллизации.

Обычно поступают таким образом, что подвергаемый очистке препарат растворяют при нагревании до насыщения и быстро охлаждают; при этом вещество выделяется в виде мелкокристаллического осадка.

В том случае если раствор окажется мутным, его необходимо сначала профильтровать. Фильтровать горячие насыщенные растворы довольно затруднительно, так как обычно они при небольшом охлаждении тотчас же выделяют кристаллы, легко закупоривающие фильтр и шейку воронки. Для избежания этого применяют специальные воронки для горячего фильтрования. Эти воронки имеют двойные стенки, пространство между ними наполняется водой, которая и нагревается до кипения (рис. 4).



Рис. 4.

Встречаются и прямо противоположные случаи, характерные для вязких растворов, которые трудно кристаллизуются. В этом случае, чтобы вызвать кристаллизацию вещества, необходимо ввести затравку—готовый кристаллик данного препарата. То же самое приходится делать, когда вещества обладают свойством легко давать пересыщенные растворы.

Как правило, выкристаллизовавшийся осадок получается более чистым, чем исходный препарат, даже в том случае, когда примеси труднее растворимы, чем само основное вещество, так как содержание их по сравнению с последним бывает обычно незначительно и раствор в отношении их остается всегда ненасыщенным, тогда как в отношении главной массы он может быть не только насыщенным, но и пересыщенным.

Однако бывают случаи, что примесей больше, чем вещества, которое желают выделить и очистить. Так например, при получении бертолевой соли путем насыщения горячего раствора едкого кали хлором, хлорноватокислой соли образуется втрое меньше, чем хлористого калия. Для того чтобы выделить из раствора  $\text{KClO}_3$  совершенно чистым, приходится поступать несколько иным образом, чем обычно. Пусть требуется выделить чистую бертолетовую соль из смеси (полученной после выпаривания реакционной жидкости) 25 г  $\text{KClO}_3$  и 75 г  $\text{KCl}$ . Растворимость обеих солей при  $100^\circ$  почти одинакова: 100 г воды растворяют 56,6 г  $\text{KCl}$  и 55,5 г  $\text{KClO}_3$ . При  $15^\circ$  однако растворимость хлорноватокислого калия значительно меньше, чем хлористого: растворимость  $\text{KCl}$ —32,8%,

$\text{KClO}_3$ —5,4%. Поэтому количество воды рассчитывается по хлорноватокислому калию  $\text{KClO}_3$ . При  $100^\circ$  для растворения 25 г  $\text{KClO}_3$  потребуется около 45 г воды; в этом количестве воды растворится только 25,5 г  $\text{KCl}$ , а 49,5 г останется нерастворенными. Если охладить затем полученный раствор (отделенный от нерастворившегося  $\text{KCl}$ ) до  $15^\circ$ , то выпадет 22,57 г  $\text{KClO}_3$  и 10,74 г  $\text{KCl}$ . Теперь хлорноватокислый калий по количеству уже значительно превышает хлористый калий, и для дальнейшей перекристаллизации количество воды рассчитывается уже по хлористому калию (по его растворимости при  $15^\circ$ ). Для растворения 10,74 г  $\text{KCl}$  потребуется 32,7 г воды; при этом хлорноватокислого калия растворится только 1,76 г. Таким образом останется нерастворенным 20,81 г чистого  $\text{KClO}_3$ . Потеря  $\text{KClO}_3$  будет таким образом равна на 25 г—4,19 г, т. е. 16,8%. Если бы мы исходную смесь обрабатывали водой при  $15^\circ$  и расчет воды производили бы на хлористый калий, то результат был бы значительно менее благоприятный: потребовалось бы 228,7 г  $\text{H}_2\text{O}$ , в которой растворилось бы 12,35 г  $\text{KClO}_3$ , и конечный выход равнялся бы только 12,65 г чистого продукта.

В тех случаях, когда количество примесей неизвестно, перекристаллизация производится следующим образом. Сначала сырой материал испытывается на примеси, причем по интенсивности качественных реакций делают заключение о приблизительном их количественном содержании. Обычно достаточно исследовать лишь посторонние кислоты: так например, продажная сода часто содержит поваренную соль и сульфат натрия и дает следовательно реакции на  $\text{SO}_4^{--}$ - и  $\text{Cl}'$ -ионы. Иногда требуется также знать содержание солей посторонних металлов: поваренная соль содержит обычно хлористый магний; многие технические препараты содержат железо и иод. Характер найденных примесей сразу же дает указание на большую или меньшую легкость очистки, если известна растворимость примесей. Если например растворимость примесей близка к растворимости очищаемого препарата, то очистить препараты путем его перекристаллизации, вообще говоря, очень трудно и во всяком случае связано с очень большими потерями вещества. Если же, наоборот, растворимость посторонних примесей при какой-либо температуре значительно отличается от растворимости выделенного препарата, то путем перекристаллизации его при этой температуре можно легко добиться его очистки. Такие вещества, растворимость которых мало меняется с температурой, удаляются гораздо труднее тех, растворимость которых сильно зависит от температуры.

Особый случай представляет кристаллизация вещества, растворимость которых точно не определена или даже вовсе неизвестна. Тогда поступают так же, как и в том случае, когда имеют ненасыщенный раствор неизвестной концентрации: раствор концентрируют до тех пор, пока взятая проба—капля—при охлаждении на стеклянной пластинке не начнет кристаллизоваться. Тогда весь раствор охлаждают и кристаллизуют, как указано выше.

#### Отсасывание и осушение кристаллов.

После того как кристаллизация закончилась, приступают к отделению кристаллов от маточного раствора, сливая его через воронку с филь-

трущей пластинкой или через фарфоровую воронку Бюхнера (рис. 5), вставленную в колбу для отсасывания (рис. 6). Кристаллы помещают на пластинку и отсасывают до тех пор, пока жидкость не перестанет капать из кончика воронки, все время плотно придавливая осадок к пластинке (шпательем или чистой корковой пробкой). Само собой разумеется, что последнее указание относится только к мелкокристаллическим препаратам. В том случае, когда кристаллизацию ведут медленно, для получения крупных кристаллов, нужно с последними обращаться очень осторожно и отсасывать не придавливая, для того чтобы не повредить их формы.

После отсасывания берут пробу препарата и проверяют его на чистоту. Если препарат чист, приступают к его отжиманию и осушке



Рис. 5.



Рис. 6.

и после этого определяют вес полученного чистого сухого препарата<sup>1</sup>.

Отжимание кристаллов производят между листами фильтровальной бумаги (по возможности гладкой, без ворса) или на пластинке из необожженной глины. Цель этой операции—удаление с поверхности отдельных кристаллов и кристаллических сростков следов приставшего маточного раствора. Полного удаления маточного раствора с поверхности кристаллов достичь весьма трудно, так как благодаря адсорбции раствор иногда очень прочно удерживается кристалликами и кроме того при отжимании не каждая грань кристалла войдет в соприкосновение с фильтровальной бумагой. (Для того, чтобы более совершенно удалить маточный раствор, кристаллы на воронке иногда прополаскивают охлажденной водой или другими растворителями, например спиртом, а затем— для удаления спирта—эфиром, как легко испаряющимся веществом.)

Осушение препарата производят для того, чтобы удалить с кристаллов последние следы влаги. При осушении гигроскопических веществ, последние помещают в эксикатор или в разреженное пространство под колокол (рис. 1). Термически неустойчивые вещества сушат просто на воздухе, между листами фильтровальной бумаги (обычно под некоторым давлением) до тех пор, пока они не станут совершенно сухи (сухой препарат не должен прилипать к стеклу). При легко выветривающихся (теряющих кристаллизационную воду) или окисляющихся веществах длительной сушки следует избегать. Вещества устойчивые

<sup>1</sup> Об отсасывании легко окисляющихся веществ см. стр. 26.

в отношении температуры можно легко и быстро высушивать в сушильных шкафах при невысокой температуре—например при  $100^{\circ}$  в паровом шкафу. Легко окисляющиеся вещества сушить при высокой температуре можно только в атмосфере какого-либо индифферентного газа—например углекислого газа, азота, в некоторых случаях водорода (см. стр. 27).

В случае, если проба сырого препарата (см. стр. 17) показывает, что препарат еще содержит первоначальные примеси, производят повторную перекристаллизацию. Отжатый на воронке препарат растворяют в возможно малом количестве горячей воды и полученный раствор концентрируют до тех пор, пока капля извлеченного раствора не будет застывать при охлаждении. Раствор охлаждают и поступают далее, как описано выше. Иногда приходится повторять такие операции несколько раз до тех пор, пока препарат не окажется действительно чистым, т. е. не будет давать ни одной из аналитических реакций на первоначальные примеси. Такая чистота препарата требуется конечно только для определенных специальных целей; в большинстве случаев практика удовлетворяется значительно менее чистыми препаратами, довольствуясь одной-двумя перекристаллизациями.

### Перечень солей для изучения процессов кристаллизации.

В заключение приводим перечень некоторых солей, рекомендуемый Борнеманом для изучения процессов медленной и быстрой кристаллизации.

**I. Нормально растворимые соли.** Растворимость их растет с температурой.

1. Азотнокислый натрий  $\text{NaNO}_3$  (чилийская селитра) кристаллизуется в больших бесцветных прозрачных гексагональных ромбоэдрах. Соль слегка гигроскопична. Примеси: сульфата, хлорида, хлорноватокислого натрия, нитрита, иодноватокислых солей, калиевых солей, извести, железа.

2. Тетраборнокислый натр  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (бура) кристаллизуется в больших прозрачных бесцветных моноклинических призмах. Выветривается на воздухе, на холоду—медленнее, при нагревании—быстрее. Вспучивается при нагревании, но при этом не расплавляется. Примеси: солей углекислых, сернокислых, хлористых, извести, железа.

3. Хлористый калий  $\text{KCl}$  образует только мелкие кристаллы—правильные октаэдры. Примеси: сульфата, тяжелых металлов и щелочноземельных металлов.

4. Хлорноватокислый калий  $\text{KClO}_3$ . Бесцветные прозрачные почти квадратные таблички моноклинической системы, ирризирующие при выделении из горячего насыщенного раствора. Примеси: хлорида, нитрита, сульфата, алюминия, мышьяка.

5. Азотнокислый калий  $\text{KNO}_3$  (калийная селитра). Бесцветные длинные и тонкие ромбические призмы. Примеси: сульфата, хлорида, хлората, перхлората, нитрита, извести и железа.

6. Сернокислый калий  $\text{K}_2\text{SO}_4$  кристаллизуется в бесцветных или белых ромбических кристаллах, иногда гексагонального типа. Примеси: хлорида, извести, магнезия, меди, железа.

7. Хлористый аммоний  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (нашатырь). Бесцветные или беловатые кристаллики, срастающиеся в виде перьев. Концентрированные растворы нельзя кипятить, так как при этом наступает частичное разложение на  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ . Примеси: сульфата, фосфора, мышьяковой кислоты, роданидов, тяжелых металлов, земельных металлов, смолистых оснований и нелетучих веществ.

8. Серноокислый аммоний  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Бесцветные прозрачные ромбические пирамидки или призмы, иногда игольчатого вида. Если раствор окрашен органическими веществами, рекомендуется прокипятить его с древесным углем и отфильтровать. Концентрированные растворы кипятить нельзя (см. предыдущее). Примеси: хлорида, нитрита, фосфата, мышьяковой кислоты, роданидов, тяжелых металлов, нелетучих органических веществ.

9. Азотнокислый стронций. При кристаллизации на холоду выделяется  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  при нагревании— $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ . Безводная соль выпадает в виде бесцветных прозрачных октаэдров или кубооктаэдров, водная—в виде больших моноклинических кристаллов, которые легко выветриваются. Безводная соль не гигроскопична. Примеси: извести, барита, магнезия, щелочных металлов, железа, сульфата, хлорида, нерастворимых примесей.

10. Хлористый барий  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ромбические бесцветные прозрачные таблички, выветривающиеся при  $t > 50^\circ\text{C}$ . Примеси: хлоридов, нитрата, хлората, извести, стронция, щелочных металлов, тяжелых металлов.

11. Азотнокислый барий  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  кристаллизуется в бесцветных или беловатых правильных октаэдрах. Примеси: хлоридов, щелочей, извести, стронция, тяжелых металлов.

12. Серноокислый магний  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (горькая соль). Моноклинические или ромбические, бесцветные прозрачные таблички или призмы (обычно ромбические призмы). На воздухе выветриваются. Примеси: хлоридов, фосфатов, мышьяковой кислоты, железа и др. тяжелых металлов.

13. Алюминиевокалиевые квасцы  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуются в больших прозрачных октаэдрах (часто искаженных). Не выветриваются, однако в атмосфере, содержащей аммиак (а таков очень часто лабораторный воздух), покрываются с поверхности основными квасцами и мутнеют. Выше  $60^\circ\text{C}$  квасцы начинают терять кристаллизационную воду и при  $92^\circ\text{C}$  плавятся в кристаллизационной воде. Примеси: сернокислого калия и сернокислого алюминия, железа, тяжелых металлов, кремневой кислоты.

14. Алюминиевоаммониевые квасцы  $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Форма кристаллов и свойства, как у калиевых квасцов, кристаллизуются однако в более мелких кристаллах. Примеси: сульфата аммония, остальные, как у калиевых.

15. Медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Триклинические темносиние прозрачные кристаллы значительной величины. При обыкновенной температуре выветриваются на воздухе очень медленно, при нагревании—быстрее, выше  $100^\circ\text{C}$  теряют всю воду и становятся белыми. При

кристаллизации охлаждать следует сильно и долго. Примеси: щелочных солей и железа.

16. Цинковый купорос  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  кристаллизуется на холоду в бесцветных прозрачных ромбических столбиках. Выветривается медленно на воздухе и легко плавится в кристаллизационной воде. Примеси: хлорида, нитрата, свободной серной кислоты, аммониевых солей, мышьяка, железа и других тяжелых металлов.

17. Азотнокислый свинец  $Pb(NO_3)_2$ . Молочнобелые правильные октаэдры или кубики, иногда ромбические додекаэдры; при кристаллизации из разбавленного раствора азотной кислоты прозрачные бесцветные, сильно преломляющие свет, кристаллы. Очень чувствительны к сероводороду. Примеси: хлоридов, сульфатов, меди, цинка, железа, а также серебра.

18. Двуххромовокислый калий  $K_2Cr_2O_7$ . Большие желто-красные кристаллы триклинической системы. Примеси: хлоридов, сульфатов, алюминия, щелочных земель.

## II. Аномально растворимые соли.

Растворимость их сначала возрастает с температурой до определенной точки, а затем снова уменьшается.

1. Серноватокислый натрий  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (гипосульфит). Кристаллизуется в больших бесцветных прозрачных моноклинических призмах. Наивысшая растворимость при  $60^\circ C$  (192,3% из расчета на безводную соль). Плавится при  $45-50^\circ C$  в кристаллизационной воде. Выветривается на воздухе. Примеси: карбонатов, сульфатов, сульфитов, сульфидов, свободных щелочей, извести.

2. Сернокислый натрий  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  (глауберова соль). Большие бесцветные прозрачные моноклинические призмы. Наивысшая растворимость при  $34^\circ C$  (412,2% из расчета на безводную соль). Плавится при  $33^\circ C$  в кристаллизационной воде. Легко выветривается. Примеси: хлоридов, мышьяка, извести, магнезия, железа и других тяжелых металлов.

3. Углекислый натрий  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  (сода). Большие бесцветные прозрачные моноклинические кристаллы. Наивысшая растворимость при  $38^\circ C$  (1142,2%). Плавится в кристаллизационной воде при  $35^\circ C$  и легко выветривается на воздухе. При кипячении насыщенного раствора выделяются ромбические кристаллы состава  $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ . Примеси: едкого натра, сульфата, хлорида, силиката, нитрата, фосфата, мышьяка, калия, извести, магнезия, тяжелых металлов.

4. Двуметаллический фосфорнокислый натрий  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ . Бесцветные прозрачные моноклинические столбики. Наивысшая растворимость при  $35^\circ C$  (около 100%). Плавится при  $35^\circ$  в кристаллизационной воде. Легко выветривается на воздухе. Примеси: хлорида, сульфата, нитрата, карбоната, мышьяка, калиевых солей, тяжелых металлов.

### Осаждение.

Если растворимость веществ очень мала, то они выпадают из раствора тотчас после своего образования. Чем труднее растворяется вещество,

тем полнее оно выделяется из раствора. Существует целый ряд веществ, которые считаются практически совершенно нерастворимыми; теоретически конечно это не так, ибо над осадком в равновесии с ним при данных условиях находится его насыщенный раствор, имеющий конечную и постоянную, хотя практически и ничтожную, концентрацию. Прибавлением к раствору определенных веществ можно еще более понизить растворимость данного вещества и тем полнее выделить его в осадок. Этим приемами пользуются и в тех случаях, когда растворимость вещества значительна, вводя в раствор вещество, резко понижающее растворяющую способность первоначального растворителя (например прибавка к воде спирта).

При всякой химической реакции, которую желают довести до конца в определенном направлении, необходимо брать некоторый избыток реагента против того количества, который отвечает стехиометрическим соотношениям, при реакции осаждения—определенный избыток осадителя. Каков должен быть этот избыток, зависит от природы осадка. Если последний может вступить с осадителем в определенное химическое взаимодействие, избыток должен быть незначительным, когда необходимо провести осаждение количественно и получить осадок возможно более чистым. Полнота осаждения проверяется обычно взятием пробы реакционной смеси, которую отфильтровывают и еще раз прибавляют осадителя. Если снова появляется осадок—осаждение не доведено до конца. Если же осадок не появляется, а фильтрат тем не менее содержит осаждаемое вещество—можно заключить, что был взят слишком большой избыток осадителя.

Необходимость для полноты осаждения избытка осадителя с точки зрения электролитической диссоциации объясняется, как известно, тем, что присутствие одноименных с осаждаемым веществом ионов в растворе сдвигает ионное равновесие в сторону образования большего количества недиссоциированных молекул, увеличивая одновременно и произведение растворимости для данного вещества (произведение концентрации ионов в насыщенном растворе), а так как последняя величина при данных условиях должна быть величиной постоянной, то растворимость вещества должна уменьшаться. Отсюда следует, что любой электролит в чистой воде растворяется лучше, нежели в растворе, содержащем одноименные с ним ионы<sup>1</sup>, если только, разумеется, при этом не происходит между осаждаемым веществом и осадителем химического взаимодействия—например образования комплексных или двойных солей, т. е. новых химических соединений, характеризующихся совершенно иной величиной растворимости.

Отсылая для более детальной проработки теории осаждения к соответствующим главам физической и аналитической химии, остановимся на некоторых практических замечаниях, касающихся операции осаждения.

<sup>1</sup> Понижение растворимости может быть объяснено также и с точки зрения «гидратной» теории, как результат уменьшения гидратации растворенных частиц. Такой дегидратацией ионов объясняется также осаждающее, «высаливающее», действие спирта на водные растворы неорганических солей.

Большинство реакций осаждения рекомендуется проводить при нагревании и даже при кипячении, так как при этом получаются осадки, легче и быстрее фильтрующиеся. В зависимости от свойств осадка он при нагревании или створаживается—как например галоидные соли серебра, или теряет свой коллоидно-химический характер—как например большинство гидроокисей металлов,—или становится более крупнозернистым и кристаллическим—например углекислый магний, сернокислый барий, щавелевокислый кальций и др. К той же цели приводит более продолжительное отстаивание. Следует однако иметь в виду, что некоторые осажденные вещества могут при нагревании, а иногда и при долгом стоянии, изменяться химически.

### Фильтрация и промывание осадков.

Фильтрация осадков имеет своей целью отделение осадка от находящейся над ним жидкости со всеми растворенными в ней веществами. Чем крупнее частички осадка и чем более он кристаллический, тем легче он фильтруется и тем скорее промывается. Если же частички осадка очень мелки, то они обычно легко проходят через фильтр и мутят фильтрат (отфильтрованную жидкость): поэтому предпочитают работать с крупнокристаллическими осадками. Особенно медленно и трудно фильтруются аморфные или студенистые осадки, они легко закупоривают поры фильтров и трудно отмываются. Осадки коллоидального характера (гели) иногда вовсе не фильтруются, а при промывке переходят в растворимое коллоидальное состояние (золи) и в виде мутной жидкости стекают с фильтров. Это явление наступает обычно к концу промывания, когда в результате все вещества, препятствовавшие образованию коллоидных растворов (электролиты), уже отмыты. Иногда приходится к промывным водам сознательно прибавлять такие вещества, которые препятствовали бы образованию зелей.

Фильтрация можно производить на гладких или на складчатых фильтрах, работая под обыкновенным или под увеличенным давлением. В качестве фильтрующего материала применяется бумага (фильтровальная), льняное полотно, асбест, стеклянная вата и др. Выбор того или другого материала для каждого данного случая определяется: 1) фильтрующими свойствами фильтровального материала и 2) его устойчивостью по отношению к фильтруемой жидкости. Так например, сильно щелочные или сильно кислотные жидкости нельзя фильтровать через фильтровальную бумагу, очень концентрированные щелочи или плавиковую кислоту—через стеклянную вату или асбест, так как при этом наступает химическое взаимодействие—фильтр разъедается жидкостью, и фильтрат загрязняется.

Скорость фильтрации зависит от величины пор фильтра, разности давлений над осадком и в сосуде с фильтратом, температуры, свойств осадка (как уже говорилось выше), а также и свойств фильтруемой жидкости. При одной и той же величине пор фильтры из толстой бумаги фильтруют скорее, чем фильтры из тонкой. Однако чем быстрее фильтрует фильтр, тем легче он дает мутные фильтраты. Фильтры для тонких осадков (как  $BaSO_4$ ,  $CaC_2O_4$  и др.) должны быть с очень тонкими порами

и фильтровать медленно. Такие фильтры однако легко закупориваются, так что отмыть на них студенистые осадки, например, совершенно невозможно, ибо они образуют на таком фильтре плотный, непроницаемый для жидкости слой (покрышку). Так называемые «уплотненные» фильтры («gehärtete» Filter), изготовляемые действием азотной кислоты на фильтровальную бумагу, фильтруют довольно быстро и трудно разрываются даже в мокром виде. Их можно поэтому применять по нескольку раз, после того как аккуратно смыт осадок. Эти фильтры выдерживают химически действующие жидкости—щелочи, кислоты—также значительно лучше, чем обыкновенные.

Гладкие фильтры делаются из кружочка фильтровальной бумаги, который складывается вчетверо, образуя открытый сверху конус с углом в  $60^\circ$  при вершине. Хорошо сделанная воронка поэтому имеет угол, также равный  $60^\circ$ . Фильтр вкладывается в воронку сухим и затем смачивается водой (из промывной склянки). Он должен плотно примыкать к стенкам воронки так, чтобы не оставалось пузырьков воздуха между стеклом и бумагой. Плохо пригнанный фильтр фильтрует медленнее и легко прорывается. При фильтровании следует следить за тем, чтобы шейка воронки все время оставалась заполненной жидкостью, которая при этом оказывает некоторое отсасывающее действие. Если фильтр лежит плохо, то образующиеся пузырьки воздуха захватываются жидкостью в шейку воронки и разрывают струю жидкости.

Складчатые фильтры складываются примерно 18 раз, образуя при расправлении 17 граней, касающихся стекла. В противоположность гладким фильтрам, они имеют кругом ординарный слой бумаги (у гладких одна сторона фильтра в три слоя, другая—в один), фильтрующая поверхность у них поэтому значительно больше, чем у гладких фильтров, и фильтрование идет значительно быстрее. Однако они легче пропускают осадки, и промывка последних на таких фильтрах невозможна; снять осадок с них также очень трудно. Складчатые фильтры применяются только для отделения грубых осадков или механических примесей.

Изменение давления при фильтровании достигается путем увеличения столба жидкости в фильтре или уменьшением давления под фильтром. Последнее применяется наиболее часто, причем уменьшенное давление достигается путем отсасывания воздуха из сосуда, в который герметически вставляется воронка с фильтром, обычно при помощи водоструйного насоса, дающего вполне достаточное для данной цели разрежение (максимальное достигаемое разрежение определяется упругостью водяных паров при данной температуре). При фильтровании под уменьшенным давлением фильтровальный прибор должен быть собран совершенно иначе, чем при обычной фильтрации, так как мокрая бумага легко может при этом прорваться. В качестве защиты от прорывания фильтра в воронку под кончик фильтра вставляют небольшой полотняный фильтр, а еще лучше платиновый конус с проколами в нескольких местах. Для фильтрования в этом случае применяются только гладкие фильтры, которые должны плотно прилипнуть к стенкам воронки. При большом количестве осадка рекомендуется вставлять в воронку сетчатую пластинку из стекла или фарфора с краями, сошлифованными таким образом, чтобы они могли плотно примыкать к воронке. На пла-

стинку кладут затем двойной слой влажной фильтровальной бумаги, несколько большего диаметра, плотно примыкающей своими краями к воронке, или, в специальных случаях, слой асбеста, стеклянной ваты и др. В последнее время немецкой фирмой Шотт выпущены очень удобные для препаративных работ готовые воронки-фильтры с впаянной стеклянной или фарфоровой фильтрующей пластинкой. Можно применять также и бюхнеровские воронки—цилиндрические сосуды из фарфора с фарфоровым ситом вместо дна, заканчивающиеся конусообразной воронкой с короткой шейкой. Настилка на дно воронки делается такая же, как и в предыдущем случае. Бюхнеровские воронки употребляются обычно при больших количествах осадка, оседающего не очень плотно. Работа с ними идет значительно быстрее, так как поверхность сетчатого дна очень большая и отсасывание идет быстрее.

Во всех этих случаях воронки должны быть герметически вставлены в сосуд для отсасывания, имеющий отводную трубку, присоединяемую при помощи каучука к насосу. Отсасывание следует начинать не ранее чем появятся первые капли свободно стекаемой с фильтра жидкости, постепенно увеличивая его так, чтобы все время был ток жидкости.

Чем выше температура, тем быстрее идет фильтрация, так как при нагревании уменьшается плотность жидкости, а вместе с тем и вязкость. Вода при 100° фильтруется примерно в шесть раз быстрее, чем холодная.

Свойства фильтруемой жидкости влияют в этом же смысле: чем плотнее и вязче жидкость, тем хуже она фильтруется. Спирт фильтруется быстрее, чем вода, вода быстрее, чем глицерин, чем масла и т. д.

Промывание осадков необходимо для полного удаления с осадка той жидкости, с которой он был в соприкосновении и которая после фильтрации продолжает оставаться в его порах. В этой жидкости содержатся: первоначальный растворитель, избыток осаждающего вещества и все растворимые побочные продукты данной реакции. Эта стадия промывания удается довольно легко. Гораздо труднее удаление тех веществ, которые находятся в осадке в адсорбированном состоянии и удерживаются иногда чрезвычайно прочно. Такова например адсорбция щелочей студенистыми осадками гидроокисей металлов.

Промывание можно производить двояким путем: или декантацией с последующей фильтрацией осадка, или на фильтре после фильтрации. Второй способ применяется главным образом при аналитических работах; в практике препаративной химии пользуются преимущественно первым.

Осаждение производят в больших чашках; дают осадку осесть и осторожно сливают находящуюся над осадком жидкость. Затем прибавляют воды (или другого растворителя) кипятят, если необходимо, дают отстояться, сливают жидкость и снова повторяют операцию до тех пор, пока в сливаемой жидкости не останутся только следы отмываемых веществ. Только после этого осадок переносят на гладкий фильтр или на отсасывающую воронку с фильтром и домывают до конца. В тех случаях, когда осадки нельзя кипятить с водой, рекомендуется вести осаждение в высоких узких цилиндрах, в которых можно легко перебалтывать осадок с большим количеством воды. Отстоявшуюся прозрачную жидкость сливают при помощи сифонной трубки так, чтобы не захватить осадка.

Операция эта (без нагревания) требует довольно большой затраты времени, иногда нескольких дней. Так как при такой промывке расходуется большое количество воды, можно сначала брать обыкновенную водопроводную воду и лишь под конец промывать дистиллированной.

В тех случаях, когда нужно отмыть осадок на фильтре и требуется большое количество воды, устраивают автоматическое и непрерывное промывание. В основном все возможные установки сводятся к тому, чтобы жидкость на фильтре поддерживалась бы все время на одном и том же уровне. Наиболее совершенно работает прибор Мариотта; он состоит из большой тубулированной склянки, в горло которой герметически вставлена пробка с проходящей через нее длинной стеклянной трубкой. Тубус склянки также герметически закрыт пробкой, через которую проходит трубка, согнутая под прямым углом, сначала вниз, а затем полукругом, коротким коленом снова вверх. Склянку наполняют доверху водой и устанавливают так, чтобы отогнутое короткое колено трубки, выходящей из тубуса, было погружено несколько ниже уровня жидкости в фильтре. После этого вдвигают или выдвигают трубку, проходящую через горло склянки, на такую высоту, чтобы приток воды из склянки строго компенсировался убылью воды на фильтре, поддерживая ее тем самым на одном уровне. Давление, под которым вода вытекает из склянки на фильтр, равняется высоте столба жидкости, заключенного между нижним концом трубки, проходящей через горло, и концом трубки, отводящей воду, и может быть очень хорошо срегулировано. По мере того как вода вытекает из склянки, через вертикальную трубку в склянку засасывается воздух. Прибор работает безукоризненно только в том случае, если пробки пригнаны действительно герметически. Вместо тубулированной склянки можно воспользоваться также простой, вставив в ее горло герметически две трубки: одну для воздуха, другую—сифонную, доходящую до дна склянки, для подачи воды на фильтр. Объем склянки рассчитывается по времени, потребному для полного и непрерывного промывания данного количества осадка.

Особый случай представляет фильтрование и промывание легко окисляющихся веществ. Оно сопряжено с известными трудностями, особенно когда приходится затрачивать большое количество времени и воздуха для отсасывания. Чтобы избежать окисления, прибегают к следующим приемам: 1) Фильтрование производят, не меняя атмосферы, в которой находится осадок. Для этой цели пользуются колбой для отсасывания, в которую вставлена воронка с прищипованной к ее краям крышкой с тубусом (рис. 7). В тубус герметически вставляют пробку с трубкой, которую при помощи каучука соединяют с отводной трубкой колбы. В воронку вставляют гладкий фильтр, на который наливают фильтруемую жидкость, после чего быстро закрывают крышку воронки (шлифы рекомендуется смазывать мазью для шлифов). Таким образом фильтрование протекает без доступа нового воздуха. Так как для наливания жидкости на фильтр приходится каждый раз приподнимать крышку, то, строго говоря, новый воздух хотя и в ограниченном количестве все же проникает внутрь прибора. Поэтому лучше производить: 2) фильтрование в атмосфере какого-либо индифферентного газа. Применяется главным об-

разом углекислый газ, иногда водород или азот. Самый простой метод заключается в том, что сначала как колба для отсасывания, так и воронка с фильтром (который предварительно смачивается водой), наполняются углекислым газом и затем при фильтрации вдоль краев фильтра все время пропускают медленную струю углекислого газа. Так как углекислый газ значительно (в 1,5 раза) тяжелее воздуха, то он вытесняет последний из прибора, сам однако диффундирует в окружающую атмосферу очень медленно. В случае очень чувствительных к окислению веществ перенос осадка на фильтр, заключенный в прибор, изображенный на рис. 8, совершается непосредственно из реакционного сосуда без соприкосновения с воздухом. Для этой цели в сосуд, в котором ведется реакция, заранее вставляется пробка с двумя трубками: короткой и длинной, доходящей до дна реакционного сосуда. Последняя при помощи каучука соединяется с трубкой, проходящей через тубус фильтрующего прибора, а первая—с газовым баллоном (газометром или аппаратом Киппа). После того как реакция закончилась, осторожно открывают газовый кран и давлением газа перегоняют жидкость в фильтрующий прибор, который предварительно наполняется тем же газом.



Рис. 7.



Рис. 8.

Для промывания легко окисляющихся веществ применяют прокипяченную, т. е. лишенную кислорода, воду. В некоторых случаях можно пользоваться также водой, насыщенной углекислотой. Когда промывание ведется путем декантации, применяют цилиндры с хорошо шлифованными пробками, которые также наполняют углекислым газом или другим индифферентным газом.

### Сушение осадков.

При сушении осадков необходимо иметь в виду, изменяется ли данное вещество химически при повышении температуры. Вещества, термически устойчивые, после отсасывания переносятся вместе с фильтром и воронкой в паровой или воздушный сушильный шкаф. В зависимости от влажности и величины осадка сушение отнимает различное время; для окончательной просушки осадок переносят в фарфоровую чашку и сушат на водяной (или воздушной) бане, разбивая спекшиеся куски стеклянным или фарфоровым шпателем.

Осадки, разлагающиеся при нагревании, сушат при обыкновенной температуре на воздухе или в эксикаторе над серной кислотой, хлористым кальцием или окисью кальция. Чтобы ускорить сушку в эксикаторе, его эвакуируют.

Сушение легко окисляющихся веществ производят в атмосфере углекислого газа, водорода или азота. Для этой цели вещество в фарфоровых лодочках помещают в трубку, через которую затем пропускают газ, одновременно нагревая трубку до соответствующей температуры (определяемой свойствами вещества). Конец сушки определяется постоянством веса всей трубки вместе с ее содержимым.

Полученное сухое вещество после измельчения ссыпают в банки для хранения реактивов. В случае легко окисляющихся веществ, последние наполняются индифферентным газом и герметически закрываются пробкой (плохо закрывающиеся банки заливают парафином). То же самое надо сказать и о хранении гигроскопических или легко выветривающихся веществ.

### Сублимация или возгонка.

Многие твердые вещества, как например безводные галоидные соединения элементов, некоторые безводные окислы, иод и др., могут переходить при нагревании, не плавясь, прямо в пар, а последний при охлаждении— снова в твердое, а не в жидкое, вещество. Такой процесс носит название возгонки или сублимации и может быть использован на практике для очистки твердых веществ.

Возгонка твердого вещества происходит тогда, когда упругость его паров не слишком сильно отличается от внешнего давления, т. е. когда точка кипения его и точка плавления лежат близко друг к другу.

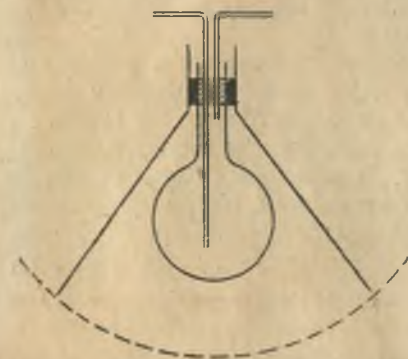


Рис. 9.

Если например мышьяк или его трехокись нагревать осторожно при атмосферном давлении, то они превращаются в пар, не переходя в жидкое состояние. Их можно расплавить только при нагревании под увеличенным внешним давлением. При охлаждении пары переходят в твердое состояние. Уменьшая внешнее давление, можно понизить точку кипения всякого вещества настолько, что она приблизится к его точке плавления, и тогда можно производить возгонку. Так например, можно сублимировать лед при температуре ниже точки замерзания из одной части эвакуированного прибора в другую. Сублимацию можно производить

также, если держать твердое вещество несколько ниже точки его плавления и быстро охлаждать образующиеся пары.

Аппаратура, применяемая для сублимации, зависит от условий, при которых производится сублимация. Для сублимации при обыкновенном давлении и невысоких температурах можно пользоваться прибором, изображенным на рис. 9, состоящим из чашки, покрытой воронкой, в горло которой вставляется колбочка с внутренним охлаждением. Сублимирующееся вещество отлагается на ее внешних стенках.

При сублимации в вакууме применяют более сложную аппаратуру из тугоплавкого стекла, кварца или других термически стойких материалов.

### Плавление и прокаливание.

Плавление твердых веществ производится или с целью чисто физической—сплавить мелкие частицы в крупный кусок или, наоборот,

отделить друг от друга составные части смеси,—или с целью химической—для ускорения химического взаимодействия между реагирующими телами: в случае твердых веществ реакция между ними, благодаря чрезвычайно медленной диффузии, совершается с ничтожной скоростью, с переходом же в расплавленное—жидкое—состояние скорость диффузии возрастает и реакция ускоряется. Очень часто в препаративной химии к сплавлению прибегают в том случае, когда твердые вещества, не растворимые ни в воде, ни в кислотах, необходимо перевести в растворимое состояние. Так, для того чтобы перевести в раствор нерастворимые ни в воде, ни в кислотах сульфаты или силикаты, их сплавляют с углекислыми щелочами, нерастворимые окислы—с бисульфатом калия, некоторые минералы (например хромистый железняк)—со щелочью и селитрой или перекисью натрия и т. д.

Обычно плавление производят в тиглях из различного материала, выбор которого диктуется свойствами взятых для плавки веществ. Тигли применяются из фарфора, графита, кварца (не для щелочей), окиси магния (не для кислот), окиси циркона (особенно устойчивы в отношении температуры и химических воздействий), никеля, серебра, платины. Металлические тигли должны оставаться внутри всегда чистыми и блестящими, что достигается очисткой их песком, а также сплавлением с кислым серноокислым натрием или калием. Только в этом случае сплав после охлаждения легко отходит от стенок тигля; для этой цели тигель прямо в горячем состоянии погружается в холодную воду; после охлаждения сплав легко вынимается из тигля. Металлические тигли нельзя употреблять для сплавления таких веществ, как фосфор, сера, мышьяк, хлор, едкие щелочи, кремний, или соединений, из которых эти вещества могут выделиться при прокаливании, а также с окислителями—селитрой, перекисями и др. Так как при накале металлы—никель, платина—легко пропускают водород, то прокаливание в них всегда связано с восстановлением.

В зависимости от той температуры, которая необходима для прокала, тигель нагревают на простой газовой горелке или на паяльном пламени, или наконец, в электрических печах, температура в которых, в зависимости от конструкции, может достигать 1 600—2 000°C. Наивысшая температура достигается в дуговых электрических печах (печи Муассана, Борхера и др.).

### б) Отделение и очистка жидкостей.

#### Перегонка или дистилляция.

Для отделения и очистки жидкостей применяют перегонку, или дистилляцию. Эта операция заключается в том, что получающиеся при кипении жидкости пары пропускаются через холодильник, где они снова сгущаются в жидкость и затем собираются в приемнике (рис. 10).

Если жидкость (растворитель) содержала до перегонки в растворенном состоянии одни лишь не летучие продукты (например твердые вещества), то пары над жидкостью будут представлять собой пары лишь чистого растворителя и полученный после перегонки дистиллят будет свободен от всех ранее заключавшихся в растворе веществ. Совер-

шенно чистая жидкость характеризуется при постоянном давлении постоянной температурой кипения. Всякое растворенное вещество понижает упругость пара растворителя, а следовательно повышает точку кипения. По мере испарения растворителя концентрация растворенных веществ будет увеличиваться, а следовательно упругость пара раствора будет все более и более понижаться, что вызовет в свою очередь повышение точки кипения. Таким образом температура кипения растворов будет все время изменяться (повышаться) до тех пор, пока раствор не станет насыщенным и растворенное вещество не начнет выделяться в виде

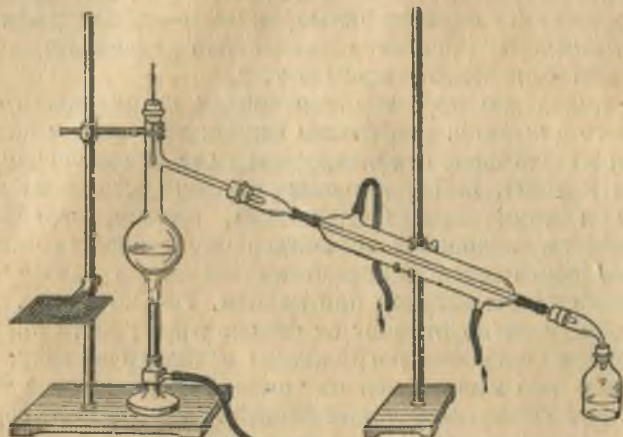


Рис. 10.

новой (твердой) фазы. Насыщенный раствор имеет постоянную концентрацию, а следовательно при постоянном давлении будет иметь постоянную температуру кипения. (Существует ряд веществ, характеризующихся настолько большой растворимостью, что упругость пара их насыщенного раствора никогда не достигает атмосферного давления. Такие растворы выделяют твердую фазу лишь при пониженном давлении.)

Таким образом постоянство температуры кипения жидкости (при  $p = \text{const}$ ) может служить в качестве критерия ее чистоты (ср. однако стр. 32).

Совершенно иные явления наблюдаются при перегонке таких растворов, которые заключают летучие вещества, например смеси двух или нескольких жидкостей или растворы газов в жидкостях. Разделение таких смесей путем перегонки значительно труднее, а иногда и вовсе невозможно.

Рассмотрим некоторые типические случаи жидких смесей летучих веществ, состоящих из двух компонентов, смешивающихся друг с другом в любой пропорции (как например спирт + вода, азотная кислота + вода).

Каждое из веществ всегда понижает упругость (парциальную) пара другого вещества, что же касается общего давления (суммы отдельных парциальных давлений) смеси, то возможны два случая (рис. 11).

1) Общая упругость пара всех смесей будет лежать между упругостями обоих чистых веществ.

2) Общая упругость пара будет проходить через максимум или через минимум.

В первом случае точка кипения смеси будет или ниже, или выше точки кипения каждого из чистых компонентов. (кривая 1, рис. 11) Если взять например смесь метилового спирта и воды, то выделяющиеся пары состоят из смеси паров этих двух жидкостей. Такая смесь будет кипеть при той

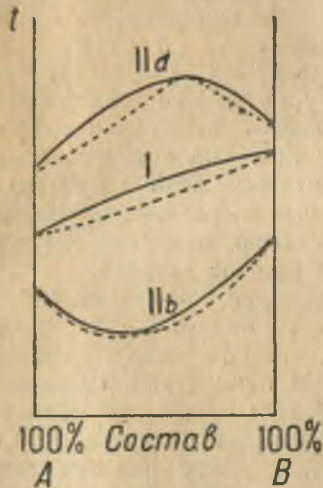


Рис. 11.

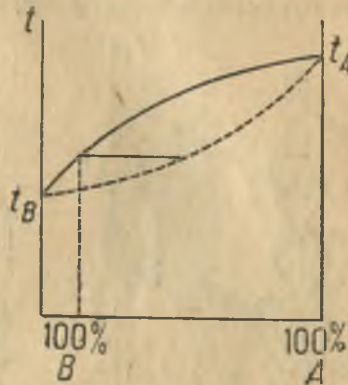


Рис. 12.

температуре, когда суммарная упругость делается равной атмосферному давлению. Состав пара такой смеси вообще будет отличаться от состава жидкости, причем по мере перегонки последняя будет все более и более обогащаться менее летучим веществом, тогда как дистиллят наоборот будет содержать больше летучих веществ (так как первым испаряется более летучий продукт) и следовательно точка кипения будет все время повышаться, пока не останется лишь второй (менее летучий) компонент.

На рис. 12 представлена диаграмма, выражающая соотношения между температурой кипения и концентрацией обоих компонентов в газовой (верхняя кривая) и жидкой фазах (нижняя кривая). Так например, если перегонять 50%-ный метиловый спирт, то в отгоне получим до 80% спирта. По мере отгонки спирта точка кипения повышается до тех пор, пока не останется чистая вода, и температура кипения достигнет 100°.

Практически разделение таких смесей производят путем так называемой фракционированной перегонки. Так как вначале отгон или дистиллят содержит главным образом более летучий компонент, а под конец он, наоборот, обогащен менее летучим, то дистиллят собирают отдельными частями, по «фракциям», сначала ту, которая гонится при более низких температурах (содержащую главным образом 1-й компонент), а затем—дистиллирующуюся при более высоких (2-й компонент); лежащая же

между низкими и высокими температурами средняя фракция будет представлять собою еще смесь. Чтобы произвести более полное разделение, производят вторичную перегонку, сужая пределы температур, при которых собирается та или другая фракция. Повторяя такой прием несколько раз и увеличивая число фракций, можно добиться почти полного разделения. Фракционированную перегонку можно значительно ускорить, применяя дефлегматоры (рис. 13), которые вставляются между фракционированной колбой и холодильником, с целью сгущения наиболее труднолетучих частей пара.

Само собой разумеется, что разделение таких жидкостей, точки кипения которых слишком близки друг к другу, путем фракционированной перегонки невозможно, ибо в принципе она основана именно на неодинаковой летучести составных частей смеси, благодаря чему одно вещество дистиллирует раньше другого.

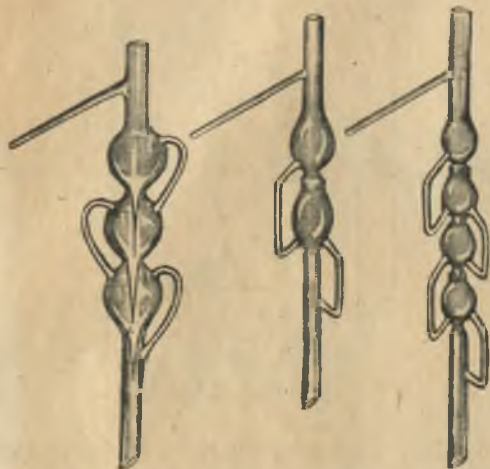


Рис. 13.

Второй тип смесей летучих веществ отличается от первого тем, что при некотором соотношении концентраций компонентов смеси общая упругость смеси достигает максимума или минимума. Такое явление может наблюдаться только тогда, когда состав жидкой и газообразной фаз станет одинаков т. е. кривые состава пара и состава жидкости будут иметь точку касания (рис. 11, кривые *11a, b*).

Смесь такого состава будет перегоняться при постоянной температуре и без изменения, т. е. состав дистиллята будет таков же, как и состав остающейся смеси, если только постоянно давление.

Если мы будем исходить из других пропорций компонентов, то по мере дистилляции смесь разделится не на два исходных компонента, а на один из них и на смесь с постоянной точкой кипения.

Так например, соляная кислота с содержанием 20,3% кислоты представляет собой такую смесь с постоянной точкой кипения, перегоняющуюся без изменения при  $110^\circ$  при атмосферном давлении. Если исходить из более разбавленной кислоты, то сначала будет отгоняться почти чистая вода до тех пор, пока смесь не достигнет вышеуказанного состава и не начнет перегоняться, как одно целое, при  $110^\circ$ . Наоборот, если брать более концентрированную кислоту, то будет улетучиваться главным образом хлороводород, пока смесь снова не достигнет состава и температуры соответствующей смеси с постоянной точкой кипения. Точно таким же свойством обладают растворы других галоидоводородных кислот, а также азотной кислоты (точка кипения чистой кислоты  $86^\circ$ , 68%-ный раствор имеет постоянную точку кипения  $120,5^\circ$ ).

Наоборот, смесь этилового спирта и воды, отвечающая составу 86% спирта+4% воды имеет при атмосферном давлении низшую точку кипения, чем все остальные смеси, так что перегонкой нельзя сконцентрировать спирт выше этой крепости.

Если вещество при нагревании разлагается, то дистилляцию производят под уменьшенным давлением. При уменьшении давления температура кипения понижается, и вещество может быть перегнано при более низкой температуре без разложения.

Точно так же и вещества легко окисляющиеся на воздухе перегоняют в вакууме или

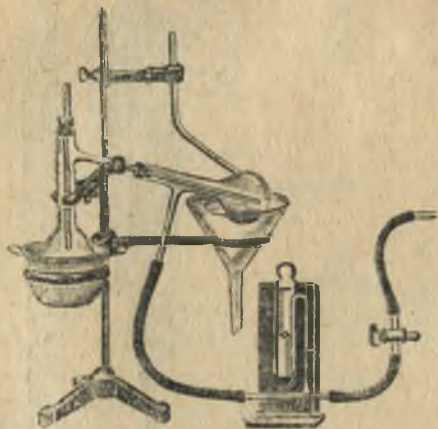


Рис. 14.



Рис. 15.

в разреженной атмосфере какого-либо индифферентного газа. Таким образом могут быть перегнаны и очищены легко плавящиеся и легко окисляющиеся металлы, как натрий, калий.

Простейший аппарат для перегонки в вакууме изображен на рис. 14. Перегоняемую жидкость помещают в колбу для перегонки под уменьшенным давлением (колба Классена) (рис. 15). В горло колбы обычно впаяна трубка, несущая на конце капилляр, погружаемый в жидкость. Когда достигнуто нужное разрежение, через капилляр пускают воздух, который в виде мелких пузырьков поступает в жидкость, предупреждая тем самым неизбежные при кипении под уменьшенным давлением толчки в жидкости, происходящие благодаря неравномерному образованию пара в жидкости (перегрев). Однако не всегда можно пропускать воздух (например при перегонке окисляющихся веществ), в этом случае правильного кипения достигают более равномерным нагревом дистилляционной колбы, окружая ее со всех сторон муфтой из материала, плохо проводящего тепло, и нагревая ее не в одной точке (что имеет место при нагреве обычной газовой горелкой Бунзена или Теклу), но равномерно со всех сторон. На рис. 16 изображен аппарат для перегонки ртути в вакууме.

В зависимости от требуемого разрежения пользуются или простейшими водоструйными насосами, дающими разрежение не более 8—10мм

ртутного столба, или масляными (разрежение от 2 до 0,001 мм Hg), или, наконец, ртутно-конденсационными насосами, дающими разрежение до  $10^{-6}$  мм ртутного столба (рис. 17).

Насос присоединяют к приемнику при помощи толстостенного (вакуумного) каучука (при малых разрежениях) или припаивают непосредственно (при высоком вакууме). Между насосом и приемником для измерения давления присоединяют (на спае или каучуке) манометр той или иной степени чувствительности (Рис. 18)

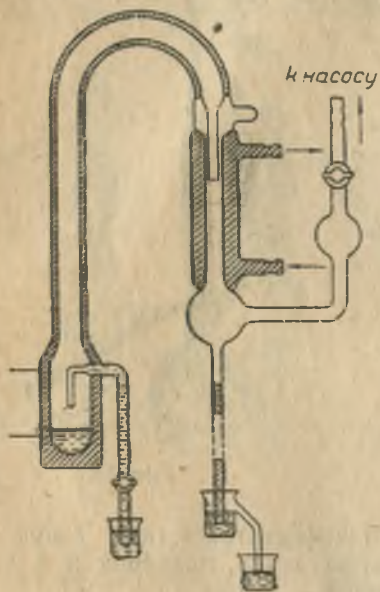


Рис. 16.

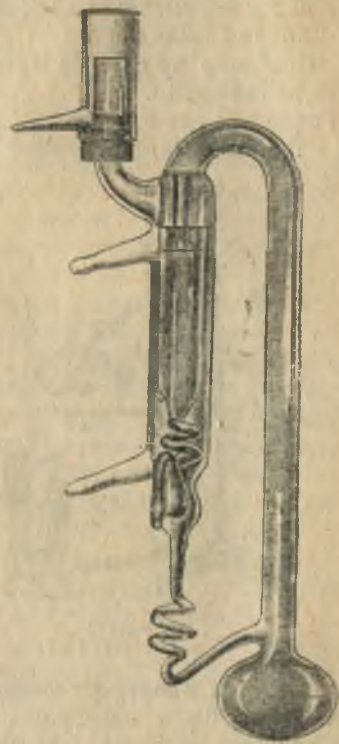


Рис. 17.

(для измерения высокого вакуума, например манометр Мак-Лёда, или кварцевый манометр).

В заключение остановимся еще на случаях перегонки *частично смешивающихся* жидкостей (например эфир с водой). Пока налицо имеются две жидкие фазы, по правилу фаз такая система будет характеризоваться тем, что состав обеих фаз и давление будут при данной температуре постоянными. Следовательно точка кипения будет оставаться неизменной, пока не исчезнет один из слоев, после чего перегонка будет совершаться, как в случае двух *вполне смешивающихся* жидкостей.

В том случае, когда перегонке подвергают жидкости *совершенно не смешивающиеся*, ни одна из них не оказывает влияния на упругость пара другой, и обе жидкости будут перегоняться **независимо** друг от друга, при температуре, когда сумма давлений их

паров будет равняться атмосферному давлению. На этом основана перегонка с водяным паром в целях очистки, а также выделения из смеси с другими веществами таких веществ, которые сами обла-

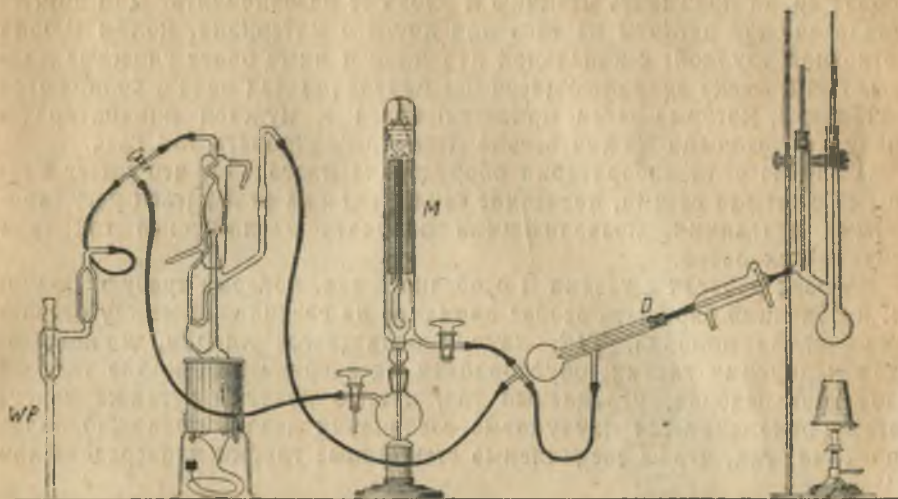


Рис. 18.

дают лишь малой упругостью пара, но достаточно большим молекулярным весом и при этом почти не растворяются в воде (из неорганических веществ, например иод, ртуть).

### в) Получение и очистка газов.

Основными методами для получения газов служат:

1. Непосредственное соединение двух газов, например: двуокись азота—из кислорода и окиси азота.
2. Разложение веществ при нагревании, например: кислород—из бертолетовой соли.
3. Выделение газов из растворов при нагревании, например аммиака—из нашатырного спирта.
4. Взаимодействие между твердыми веществами при нагревании, например: аммиак—из хлористого аммония и окиси кальция.
5. Действие жидкости на твердое вещество, например: водород—из цинка и серной кислоты, хлороводород—из поваренной соли и серной кислоты.
6. Действие жидкостей друг на друга, например: сернистый газ—из серной кислоты и раствора бисульфита натрия.
7. Действие газов на твердые вещества, например: закись хлора—из хлора и окиси ртути.
8. И, наконец, электролиз, например: водород и кислород—из разбавленной серной кислоты или едкого барита.

В зависимости от того или другого метода получения конструируется та или другая аппаратура; простейшие лабораторные аппараты для получения газов по 5-му методу—это аппараты Киппа, позволяющие в любое время прерывать реакцию и вновь ее возобновлять. Для других методов служат реторты из того или другого материала, колбы Вюрца (с отводной трубкой) с капельной воронкой и иные более сложные приборы. Газы, легко сохраняющиеся без изменения над водой, собираются в газометры, которые затем присоединяются к нужной аппаратуре и пользуясь которыми можно весьма легко регулировать ток газа.

В случае если лаборатория оборудована настолько, что имеет баллоны со сжатыми газами, последние также должны снабжаться регулирующими вентилями, позволяющими получать равномерный ток газа требуемой скорости.

Во всех работах с газами и особенно в тех, которые требуют точности, необходимо обращать особое внимание на соединения между отдельными частями прибора. Так, каучук разъедается хлором, хлороводородом и другими газами, обуславливая их загрязнение; кроме того он пропускает водород, углекислый газ, часть воздуха, а также влагу; поэтому рекомендуется каучуковые соединения делать возможно более короткими, так, чтобы соединяемые стеклянные трубки непосредственно



Рис. 19.

касались концами, или промазывать каучук касторовым маслом, а еще лучше—окружать ртутью (в более широкой трубке). Однако целесообразнее всего при длительных работах с газами, там, где только это возможно, части аппаратуры непосредственно спаивать между собой. При сравнительно небольшом навыке удастся легко спаивать довольно сложную аппаратуру. Для таких работ весьма удобна небольшая ручная паяльная горелка, которую нетрудно сделать из латунных трубок.

Можно также при соединении двух трубок шлифовать их друг к другу, наливая затем на шлифованные поверхности две-три капли легкоплавкой цементирующей замазки, изготовленной сплавлением равных частей терпентинового масла и чистого каучука.

**О ч и с т к а г а з о в.** Газы, получаемые лабораторным или заводским путем (газы из баллонов), никогда не бывают чистыми, а содержат

всегда влагу, а также и другие примеси. Для очищения газов применяют различные жидкие или твердые реагенты. Приборы, употребляемые при этом, в своей форме и величине зависят от количества загрязнений, а также той скорости, с какой газ пропускается через аппаратуру.

1. Для промывки газа жидкими веществами применяют: а) большую часть так называемые промывные склянки Дрекеля (рис. 19) в своей обычной форме или модифицированные с целью удлинения времени соприкосновения газа с жидкостью, б) змеевидные трубки, которые ставятся после других промывалок для удаления последних следов влаги, в) промывалки, наполненные стеклянными бусами, смоченными промывной жидкостью, г) и, наконец, трубки с целым рядом шариков, весьма совершенно промывающие газ. Удобны также склянки Тищенко, позволяющие пропускать через них ток газа в обоих направлениях.

2. Применяемые для очистки газов твердые вещества наполняются или в так называемые сушильные колонки (рис. 20), или просто в длинную, достаточно узкую стеклянную трубку (внутренний диаметр 1 см),

с обоих концов которой для фильтрации газа от захватываемых твердых частичек вставляют комок асбестовых волокон или стеклянной ваты. Трубки закрывают или каучуковой пробкой с отверстием для входной трубочки, или непосредственно спаивают с остальной аппаратурой.

Выбор веществ для очистки газов от примесей зависит как от их характера, так и от природы самого газа и в каждом отдельном случае может быть совершенно различным. Каких-либо общих положений здесь высказано быть не может.

Более общего характера замечания можно сделать относительно осушки газов. Наиболее употребительными веществами для осушки газов служат: хлористый кальций, концентрированная серная кислота, сплавленный едкий кали, окись бария или кальция, пятиокись фосфора, металлический натрий или калий.

$\text{CaCl}_2$  при поглощении воды превращается в гидрат хлористого кальция, который при обыкновенной температуре имеет значительную упругость паров. Поэтому при точных работах его следует избегать. Количество воды, остающееся в 1 м<sup>3</sup> осушенного хлористым кальцием воздуха, отвечающее упругости моногидрата  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , следующее:

При	0°—0,3	мг	воды
»	10°—0,7	»	»
»	15°—1,0	»	»
»	20°—1,5	»	»
»	25°—2,3	»	»
»	30°—3,3	»	»



Рис. 20.

Сплавленный КОН представляет собой гораздо более активное по своим гигроскопическим свойствам вещество, чем хлористый кальций. Точных измерений упругости паров его гидратов однако не имеется. То же самое можно сказать и относительно СаО и ВаО.

Металлический натрий применяется иногда для осушки водорода; в 1 л осушенного им газа остается 0,05 мг  $\text{H}_2\text{O}$ .

Концентрированная серная кислота (для точных работ приготовленная дистилляцией химически чистой кислоты с отбором первой и последней пятой части дистиллата) оставляет непоглощенными около 0,002 мг воды в 1 л воздуха при 15—19°. В воздух при тех же условиях выделяется из серной кислоты  $\infty 0,0004$  мг серного ангидрида. Примерно то же количество влаги остается в воздухе вплоть до образования гидрата  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При дальнейшем разбавлении кислоты в воздухе остается значительно большее количество влаги; так, упругость паров гидрата  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при 20° равна 0,15 мм ртутного столба, что отвечает приблизительно 0,16 мг  $\text{H}_2\text{O}$  на л. Необходимо также иметь в виду, что восстанавливающими газами серная кислота может быть частью восстановлена до сернистого ангидрида, который загрязняет промываемый газ.

Фосфорный ангидрид является наиболее совершенным осушителем везде, где он только может быть применен. По Морлею<sup>1</sup> воздух, пропущенный через наполненную фосфорным ангидридом трубочку (со стеклянной ватой с обоих концов) диаметром в 2 см и длиной 8 см содержит не более 0,000025 мг воды на 1 л (при скорости тока 3 л/час). (О приготовлении чистой  $\text{P}_2\text{O}_5$  см. стр. 69).

Трубочки с пятиокисью фосфора ставятся вертикально или несколько наклонно; так, чтобы ток газа шел снизу вверх. Иначе образующаяся метафосфорная кислота будет попадать на нетронутую еще пятиокись и закупоривать трубку. Фосфорный ангидрид нельзя применять для осушки галогидоводородов, так как он реагирует с этими газами, давая летучие соединения.

В некоторых случаях влага из газа может быть удалена вымораживанием при низкой температуре. Для этой цели газ пропускают через трубку для вымораживания, охлаждаемую снаружи той или иной охлаждающей смесью, дающей температуру не выше—50°<sup>2</sup>. Охлаждающую смесь лучше всего наливать в сосуды Дьюара<sup>3</sup>. Само собой разумеется, что этот способ применим для осушки лишь тех газов, которые сами сгущаются ниже—50°С и кроме того газ при низких температурах не образует гидратов с большей упругостью паров, чем сама вода.

<sup>1</sup> Morley, J. Chim. Phys., 3, 241(1907).

<sup>2</sup> При—20° вода обладает еще заметной упругостью пара.

<sup>3</sup> Сосуды Дьюара имеют двойные стенки (большой частью внутри посеребренные), пространство между которыми эвакуировано, благодаря чему налитая в них охлаждающая смесь может долго сохранять низкую температуру.

### О ВЫХОДЕ ПОЛУЧАЕМЫХ ВЕЩЕСТВ.

Наиболее близкий к теоретическому расчету выход получается, само собой разумеется, тогда, когда реакция, ведущая к образованию данного продукта, является необратимой, что имеет место в тех случаях, когда получаемое вещество может быть почти нацело удалено из сферы реакции, как например газообразные вещества или практически нерастворимые в данном растворителе осадки твердых веществ. Большие потери вещества при таких процессах объясняются главным образом недостаточно тщательной и аккуратной работой. Однако и при достаточно тщательной работе иногда бывает трудно избежать некоторых потерь. Так например, при реакции осаждения необходимо иметь в виду, что не существует веществ абсолютно нерастворимых и при промывании осадков потеря будет тем больше, чем большее количество промывной жидкости вошло в соприкосновение с промываемым осадком. Отсюда следует, что не нужно промывать дольше, чем это требуется действительной чистотой препарата. С другой стороны, весьма трудно избежать также чисто механических потерь, обусловливаемых прилипанием осадков к стенкам сосудов, к фильтрам, фильтровальной бумаге при отпрессовывании и др. С чем меньшим количеством вещества производится работа, тем больше такие потери будут сказываться на конечном результате. Однако большая точность в работе может быть достигнута именно в этом случае. И при работе с особенно ценными препаратами количественный (100%-ный) результат может быть вполне достигнут, если в препаративной работе будут выполнены все те требования, которые ставятся теорией и практикой количественного анализа.

При реакциях обратимых с 100%-ном выходе говорить конечно не приходится, можно стремиться лишь к оптимальному выходу, резко зависящему от условий, при которых осуществляется данный процесс (см. введение). Выбор наиболее благоприятных условий может быть произведен лишь на основании точного и детального изучения изменения соотношения компонентов реакции при изменении внешних факторов (температура, давление, концентрация, примеси и др.). Препаративная химия в этих случаях пользуется данными физической химии и химической термодинамики, в согласии с которыми вырабатывается та или иная рецептура и практические указания. Классическим примером таких задач могут служить синтез  $\text{SO}_3$  и аммиака и вообще все реакции, протекающие в газовой среде.

К такому же типу процессов принадлежат и реакции, протекающие в растворах и ведущие к образованию частично растворимых веществ. В этом случае при расчете теоретического выхода должна быть учтена растворимость вещества при данных условиях, в данном растворителе.

## СПЕЦИАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

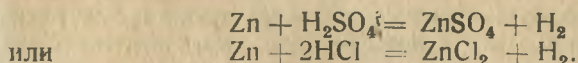
### 1. ЭЛЕМЕНТЫ И ИХ ПРОСТЕЙШИЕ СОЕДИНЕНИЯ.

#### Водород, кислород и галоиды.

##### 1. Водород $H_2$ .

Для получения водорода химическим путем в лаборатории в качестве исходных продуктов применяют цинк (изредка железо) в виде палочек и разбавленную соляную (1 объем кислоты на 1 объем воды) или серную кислоту (1 объем конц. кислоты на 8 объемов воды). Серная кислота удобнее, так как она менее летуча и образует с цинком ценный побочный продукт—цинковый купорос, который может быть выделен затем из раствора после отработки кислоты в виде кристаллов состава  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ . В качестве прибора для получения газа обычно употребляют аппарат Киппа.

Водород образуется по уравнению:



Если цинк очень чист, то реакция идет очень медленно. Ее ускоряют, прибавляя к кислоте несколько  $см^3$  раствора сернокислой меди или сернокислого кобальта (в случае соляной кислоты—соответствующие хлористые соли). Медь или кобальт выделяются цинком из раствора и осаждаются на поверхности последнего в виде пленки, образуя гальваническую пару, благодаря чему выделение водорода значительно ускоряется.

Полученный газ никогда не бывает достаточно чистым, и именно благодаря этому обладает неприятным запахом. В качестве примесей содержатся: 1) водяные пары, 2) углеводороды (из углерода, находящегося в цинке), 3) мышьяковистый водород (когда цинк содержит As, а также из кислоты, если последняя недостаточно чиста), 4) фосфористый водород (если цинк содержит P), 5) сероводород (главным образом из серы, заключенной в цинке), 6) сернистый газ (из кислоты), 7) окислы азота (если кислота содержала азотную кислоту, как например камерная серная кислота), 8) окись углерода и углекислый газ (из включений в цинке), 9) следы воздуха. Для очистки водорода от всех этих примесей можно применять различные методы: 1) газ пропускают через промывалку с щелочным раствором марганцовокислого калия, который окисляет водородные соединения мышьяка, фосфора, серы и углерода, сернистый газ и окислы азота в нелетучие соединения. Щелочь задерживает углекислый газ. Неизменным остается только воздух. Очищенный газ для осушки пропускают через промывалку с крепкой серной кислотой. 2) Вместо  $KMnO_4$  можно применять хромовую кислоту (на 1 л воды 100 г  $K_2Cr_2O_7 + 50$  г конц.

серной кислоты). Во вторую промывалку наливают щелочь, и затем идет промывалка для осушки газа. 3) В качестве окислителя берут иод в растворе иодистого калия (12,7 г иода + 25 г иодистого калия в 900 см<sup>3</sup> воды), во вторую промывалку наливают щелочной раствор гипосульфита (24,8 г Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O + 8 г NaOH на 1 л воды), в третью—серной кислоты. Иод в водном растворе окисляет все примеси, за исключением углеводородов, щелочной раствор гипосульфита задерживает СО<sub>2</sub> и увлекаемые током газа пары иода. В водороде остаются углеводороды и воздух. 4) Для освобождения водорода от кислорода пропускают водород через накалившую медь или 5) через трубочку, наполненную палладиевым асбестом—(палладиевый асбест получают пропиткой асбеста хлористым палладием и последующей его прокалкой); при невысокой температуре палладий катализирует соединение водорода с кислородом. 6) Вместо осушки крепкой серной кислотой производят иногда осушку хлористым кальцием, едким натром или фосфорным ангидридом. В этих случаях после трубок, наполненных твердыми поглотителями, ставится еще U-образная трубка со стеклянной ватой для фильтрации газа от увлекаемых током газа твердых частичек.

Для учебных лабораторных работ вполне достаточен первый метод очистки газа.

Очень чистый водород получается из соляной кислоты и рафинированного цинка, если предварительно прокипятить кислоту и, охладив в токе водорода, наполнить ею аппарат с цинком без доступа воздуха. В последнее время для получения особенно чистого водорода применяют гидрон (сплав свинца с натрием), действуя на него водой.

Наконец очень чистый водород можно получить путем электролиза (электролитическим в большинстве случаев является также продажный водород в баллонах). Обычно он содержит лишь следы воздуха и влаги, которые удаляются по 5) и 6). Об электролитическом методе получения смотри *Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorgan. Chemie*<sup>1</sup>.

**П р и м е ч а н и е.** При работах с водородом необходимо помнить, что вначале из аппарата выходит гремучая смесь водорода с воздухом. Для того, чтобы при зажигании или нагревании газа не произошло взрыва, необходимо убедиться, что из аппарата вытеснен весь воздух. Для этого водород собирают в пробирку (отверстием книзу) быстро закрывают пробирку пальцем и снова открывают перед пламенем горелки. Если водород не свободен от воздуха—он сгорает со взрывом (со свистом), если же в пробирке чистый водород—происходит вначале лишь легкая вспышка и затем идет спокойное сгорание с почти невидимым пламенем.

**С в о й с т в а ч и с т о г о в о д о р о д а.** Бесцветный газ, без запаха и вкуса, сгорающий в воду. Трудно сжижаем, темп. кипения—252,5°С, при—259°С застывает в бесцветные кристаллы. Очень мало растворим, как в воде, так и других жидкостях. В 1 л воды растворяется при комнатной температуре 19 см<sup>3</sup>. Вес 1 л водорода при 0° и 760 мм давления—0,08995 г. Весьма сильно растворим в палладии: 810 объемов при 25°С и 760 мм. Н!g.

## 2. Перекись водорода Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>.

**П р и г о т о в л е н и е** 20%-ного раствора, свободного от консервирующих веществ<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Band IV, ст. Noyes, стр. 30.

<sup>2</sup> Kilpatrick, Reiff u. Rice, J. Amer. Soc., 48/3019 (1926).

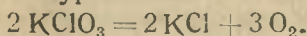
Химически чистый  $\text{Na}_2\text{O}_2$  вносят постепенно и при помешивании в 20%-ный раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , охлаждаемый льдом. Раствор отфильтровывают от выделившихся кристаллов  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  и дистиллируют порциями по 100  $\text{см}^3$  в вакууме, сначала при 60—65°, а под конец при 85° С. Выход 20%-ной перекиси водорода около 80% (общий выход 96%). Для удаления следов хлора (могущего присутствовать, как примесь к  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) дистиллируют еще раз над  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

Концентрирование раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  производится в вакуум-эксикаторе над концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при обыкновенной температуре. В течение трех дней удается сконцентрировать 25%-ный раствор до 88%, с потерей 19% наличного количества перекиси водорода.

**Свойства.** Чистая перекись водорода представляет собой густую, бесцветную жидкость со слабо кислой реакцией и вяжущим горьковатым вкусом. Запах ее напоминает запах азотной кислоты. На коже вызывает белые пятна, которые после короткого жжения через несколько часов снова исчезают. Сводой смешивается во всех пропорциях. Водные растворы имеют слабо кислую реакцию. При взбалтывании с эфиром перекись водорода переходит в эфирный слой.

### 3. Кислород $\text{O}_2$ .

Наиболее распространенным способом получения кислорода в лаборатории является выделение кислорода при нагревании бертолетовой соли в присутствии катализаторов—двуокиси марганца или окиси железа<sup>1</sup>. Реакция идет при этом по уравнению:



Так как двуокись марганца (а также и окись железа) часто содержат органические примеси, которые могут вызвать взрыв, то для реакции рекомендуется употреблять прокаленный пиролюзит (и во всяком случае перед употреблением следует проверить пиролюзит на присутствие органических веществ, нагревая небольшую пробу реакционной смеси в железной ложечке и убедившись, что выделение кислорода идет спокойно).

Обычно для реакции применяют следующий состав: 12 частей бертолетовой соли, 1 часть двуокиси марганца, 6 частей хлористого натрия или 2 части бертолетовой соли, 3 части окиси железа, 2 части хлористого натрия. Поваренная соль действует несколько замедляющим образом и предохраняет от взрыва.

Разложение бертолетовой соли обычно проводят в реторте (по возможности из калийного стекла). Размер реторты определяется количеством реакционной смеси так, чтобы реторта была заполнена не более чем на  $\frac{1}{4}$  своего объема. Нагревание можно производить на простой трехжиковой (или кольцевой) газовой горелке. Разложение бертолетовой соли начинается около 200° С.

Получаемый по этому методу кислород обычно собирают сначала в газометре над водой, из которого можно затем получить уже без соблюдения всяких предосторожностей равномерный, легко регулируемый ток газа.

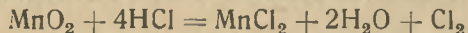
<sup>1</sup> Катализатором для этой реакции являются также двуокись свинца, платиновая чернь.

В качестве примесей кислород из бертолетовой соли содержит следы азота, хлор и влагу; от последних двух освобождаются, пропуская кислород через конц. раствор едкого калия и конц. серную кислоту. (Для получения очень сухого кислорода его пропускают кроме того через трубку с  $P_2O_5$ .) От следов азота кислород может быть освобожден только ожигением и последующей фракционировкой.

Свойства. Газ бесцветный, без запаха и вкуса. Трудно сжижаем. Темп. кип.— $183^\circ C$ . Темп. плавл.— $227^\circ C$ . В воде растворим слабо:  $34 \text{ см}^3$  на 1 л воды при  $15^\circ$  и 760 мм давления. Быстро поглощается щелочным раствором пирогаллола, а также кислым раствором уксуснокислой соли закиси хрома  $Cr(CH_3COO)_2$ .

#### 4. Хлор $Cl_2$ .

1. Обычный лабораторный способ получения хлора основан на окислении конц. соляной кислоты двуокисью марганца (минерал пиролюзит) при слабом нагревании по уравнению:

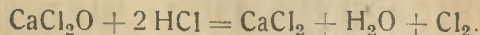


Пиролюзит в виде небольших крупинок (величиной с горошину) насыпают примерно до половины в круглодонную литровую колбу (или колбу Вюрца), в горло которой вставляют пробку с проходящими через нее капельной воронкой и газоотводной трубкой, соединяемой далее с промывными склянками, наполненными последовательно водой, концентрированным раствором перманганата, для поглощения увлекаемого током газа соляной кислоты, и конц. серной кислотой.

Соляной кислоты (для учебных работ можно брать техническую) берут столько, чтобы была покрыта вся двуокись марганца. Нагрев регулируется таким образом, чтобы ток газа получался равномерным и достаточно сильным. Когда ток хлора начнет ослабевать, колбу, в которой идет образование хлора, отъединяют от других частей аппаратуры, сливают жидкость с пиролюзита и наливают свежей соляной кислоты. Отработавшая жидкость может служить в качестве исходного продукта для получения хлористого марганца. При расчете количества исходных продуктов необходимо иметь в виду, что пиролюзит содержит от 60—95%  $MnO_2$ .

Все работы с хлором проводятся под тягой. Каучуковые соединения делают возможно более короткими, так как каучук, очень быстро протравляясь хлором (особенно вулканизированный—реакция с S) делается хрупким и разламывается.

2. Вторым способом, удобным для лабораторного получения хлора, особенно для длительных с ним работ (если в лаборатории нет баллона с жидким хлором), может служить предложенный Винклером<sup>1</sup> способ, основанный на реакции выделения хлора из белильной извести при действии на последнюю соляной кислоты. Реакция идет без нагревания по уравнению:



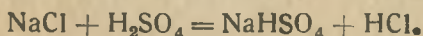
<sup>1</sup> Winkler, Ber., 20, 184 (1887).

Смешав белильную известь с  $\frac{1}{4}$  по весу жженного толченого гипса и смочив смесь водой, ее прессуют, режут на кубики и сушат при обыкновенной температуре. Такие кубики можно применять в аппаратах Киппа (или других, устроенных на аналогичном принципе). Ток хлора получается при этом очень равномерный. Однако хлор, получаемый по этому способу, более загрязнен, чем по первому способу; примеси: углекислый газ, окислы хлора, хлороводород и воздух.

**С в о й с т в а.** Желто-зеленый газ с удушливым запахом. При вдыхании в небольшом количестве вызывает кашель, при более значительном — кровохаркание (противоядие: вдыхание паров спирта, прием внутрь спиртового раствора эфира). Легко сгущаем в золотисто-желтую жидкость при охлаждении до  $-33,6^{\circ}\text{C}$ , при атмосферном давлении. Упругость насыщенного пара при  $0^{\circ} = 3,66$  ат. Темп. замерз.  $-94,4^{\circ}$ . Довольно хорошо растворим в воде: 2,368 объема газа на 1 объем воды.

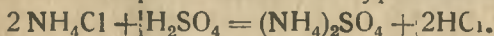
### 5. Хлороводород $\text{HCl}$ .

1. Хлороводород получают действием на холоду крепкой серной кислоты на поваренную соль, смоченную слегка соляной кислотой, по уравнению:



Реакцию можно вести или в колбе Вюрца с герметически проходящей через ее горло (через пробку или шлиф) капельной воронкой, из которой по каплям пускают крепкую серную кислоту, или в тубулированной склянке Вульфа, на треть наполняемой поваренной солью и таким количеством конц. соляной кислоты<sup>1</sup>, чтобы уровень жидкости был приблизительно на 5 см выше соли; в один тубус вставляют герметически капельную воронку, через другой — отводят получающийся хлороводород.

2. Хлороводород можно получить также в аппаратах Киппа из нашатыря в кусках и крепкой серной кислоты по уравнению:



В зависимости от чистоты исходных веществ получается более или менее чистый газ. При технических продуктах получаемый газ может быть загрязнен: хлором, соединениями мышьяка, окислами серы, органическими соединениями, воздухом, водой.

Для получения очень чистого газа каучуковые соединения не годятся, так как хлороводород разедает каучук, давая летучие соединения, которыми и загрязняется. Совершенно чистый газ может быть получен только путем сжижения и последующей фракционированной дистилляции.

**С в о й с т в а.** Бесцветный газ с удушливым запахом. На влажном воздухе дымит. Сгущается в жидкость при  $-83,1^{\circ}$ . Чрезвычайно хорошо и быстро растворяется в воде, с сильным разогреванием. 1 л воды растворяет:

	при $0^{\circ}$	$10^{\circ}$	$15^{\circ}$	$20^{\circ}\text{C}$	
	525,2	475,8	459,6	444,9	л. $\text{HCl}$
1 г воды поглощает	0,826	0,773	0,747	0,721	г »

Хлороводород растворим также в других растворителях.

<sup>1</sup> При употреблении технической соляной кислоты прибавляют немного железного купороса для удаления содержащегося в технической соляной кислоте хлора.

## 6. Дымящая соляная кислота.

Для приготовления соляной кислоты, полученный по вышеописанному методу хлороводород пропускают в воду до полного ее насыщения. Поглотительный прибор может быть составлен из двух колб, герметически соединенных между собой стеклянной трубкой. В первую из колб наливают примерно в три раза больший объем воды, чем во вторую. Подводящую газ трубку не следует брать очень узкой и погружать ее нужно не более чем на 0,5 см в жидкость. Так как при поглощении хлороводорода водой наступает сильное разогревание, поглотительный аппарат необходимо все время охлаждать до требуемой температуры.

Концентрация полученной соляной кислоты может быть определена по ее удельному весу, определяемому при помощи ареометра. Соответственно удельному весу по таблицам находят процентное содержание HCl.

При перегонке дымящей соляной кислоты при атмосферном давлении сначала выделяется хлороводород до тех пор, пока удельный вес ее не спадет до 1,10 и соответственно процентное содержание—до 20,3. Кислота этого состава перегоняется без изменения при 110°.

### Испытание соляной кислоты на чистоту:

**Концентрированная соляная кислота**—бесцветная прозрачная жидкость, дымящая на воздухе, удельный вес 1,19, содержит 37% HCl.

**Нелетучие примеси.** 20 г конц. соляной кислоты не должны оставлять никакого весового остатка при выпаривании в платиновой чашке.

**Серная кислота.** 100 г конц. соляной кислоты выпаривают в платиновой чашке на водяной бане до 5 см<sup>3</sup>; разбавляют 20 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и прибавляют раствора хлористого бария. Через 12 час. стояния не должен появляться осадок.

**Сернистая кислота.** К 50 см<sup>3</sup> воды, окрашенной каплей нормального раствора иодистого калия и небольшим количеством крахмального раствора, прибавляют 5 г испытуемой соляной кислоты, разбавленной предварительно до 50 см<sup>3</sup>. При взбалтывании не должно происходить обесцвечивания.

**Азотистая кислота.** При ее наличии раствор иодистого калия с крахмалом окрашивается 5 г соляной кислоты в 10 см<sup>3</sup> воды в синий цвет.

**Хлор.** 5 г разбавленной соляной кислоты смешивают с 50 см<sup>3</sup> воды и прибавляют иодокрахмального раствора. В течение 10 минут не должно появляться синего окрашивания.

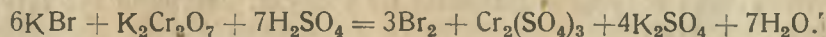
**Тяжелые металлы.** 1) 5 г конц. кислоты разбавляют до 25 см<sup>3</sup> водой и прибавляют несколько капель раствора роданистого калия: не должно появляться розового окрашивания; 2) 20 г конц. соляной кислоты разбавляют до 200 см<sup>3</sup>, нагревают до 70° и в течение 10 минут пропускают H<sub>2</sub>S; через 2 часа не должно появляться никакого осадка; 3) к 20 см<sup>3</sup> конц. соляной кислоты, разбавленным до 40 см<sup>3</sup>, приливают 40 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора аммиака и несколько капель сернистого аммония. После долгого стояния не должно появляться никакого темного окрашивания.

Известь. К 20 см<sup>3</sup> конц. соляной кислоты, разбавленной до 40 см<sup>3</sup> прибавляют 50 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора аммиака и несколько см<sup>3</sup> раствора щавелевокислого аммония. После долгого стояния не должен появляться осадок.

Мышьяк. 1) по Маршу, прибавив 0,1 г KClO<sub>3</sub> выпаривают 200 см<sup>3</sup> конц. соляной кислоты на водяной бане. Полученный сухой остаток споласкивают разбавленной серной кислотой в аппарат Марша. (Аппарат Марша заряжают 20 г гранулированного, не содержащего мышьяка цинка и разбавленной (1:5) химически чистой серной кислотой). После пуска аппарата через час не должно появляться никакого заметного мышьякового зеркала (самое большее—еле заметный налет); 2) составляют смесь из 1 см<sup>3</sup> конц. соляной кислоты и 3 см<sup>3</sup> раствора хлористого олова; течение часа не должно наблюдаться никакого темного окрашивания.

## 7. Бром Br<sub>2</sub>

а) Переработка на бром бромистых остатков. Лабораторные отбросы, содержащие бром, можно переработать на бром, окисляя их двуххромовокислым калием, при избытке разбавленной серной кислоты (2 части кислоты на 1 часть воды). Обычно остатки содержат главным образом щелочные бромиды, которые при действии окислителей выделяют бром:



Реакцию проводят в реторте, конец которой вставляют в колбу, охлаждаемую снаружи текучей водопроводной водой.

б) Очистка брома. В качестве примесей как продажный технический бром, так и полученный из остатков может содержать серную кислоту, бромформ, бромистый углерод, хлор и иод.

Простейший метод очистки<sup>1</sup> заключается в следующем: бром промывается сначала несколько раз водой (в делительных воронках под тягой), растворяется в конц. растворе бромистого кальция и осаждается затем из полученного раствора большим количеством воды.

Полученный таким образом свободный от хлора бром сушится сначала над бромистым кальцием и окисью кальция, а затем после взбалтывания с фосфорным ангидридом перегоняется в токе углекислого газа. Аппарат для перегонки должен быть собран весь из стекла.

С в о й с т в а. Тяжелая жидкость, почти черная в отраженном свете и красноватобурая в проходящем, с удельным весом 3,19, замерзает при —7,2° С в желто-зеленую с металлическим блеском кристаллическую массу (похожую на иод), которая ниже —252° С становится бесцветной. Бром кипит при 63° С. Бром обладает весьма неприятным, удушливым запахом. При вдыхании вызывает кашель, кровотечение из носа, головную боль. Вызывает сильные ожоги кожи.

<sup>1</sup> Химически чистый бром получается по более сложному методу очистки, см. H ö n n i g s c h m i d t u. Z i n t l, Ann., 433, 201 (1923), V a n i n o Handb. der Präpar. Ch., 53.

В воде бром растворим лишь отчасти. 100 вес. частей бромной воды содержат:

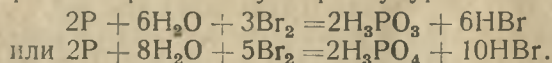
	при	5°	10°	15°	20°	25° C
вес. частей брома		3,6	3,33	3,23	3,21	3,17

Удельный вес насыщенной бромной воды 1,02367. Бромная вода имеет желтый цвет и пахнет бромом. На воздухе, а также при нагревании теряет бром. На солнечном свете бром взаимодействует с водой, с образованием бромоводорода. Бром хорошо растворим в спирте, эфире, сероуглероде, хлороформе.

## 8. Бромистоводородная кислота.

В основе описываемого метода лежат три реакции: 1) получение трехбромистого фосфора, 2) разложение его водой с образованием бромоводорода и фосфористой (или фосфорной) кислоты и 3) поглощение бромоводорода водой. Первый и второй процессы ведут одновременно в одном приборе.

В колбу для перегонки (колба Вюрца) вносят 1 вес. часть красного фосфора и 3 вес. части воды и закрывают пробкой, с проходящей через нее капельной воронкой, которую наполняют 10 вес. частями брома (уд. вес брома при 0° — 3,19). Газоотводную трубку колбы соединяют с U-образной трубкой или сушильной колонкой, наполненной смесью влажного красного фосфора и стеклянных бус, которая служит для улавливания увлекаемых паров брома: процесс тот же, что и в основном приборе. Получаемый газ затем поглощается хорошо охлаждаемой водой, причем его подводят или через широкую трубку, или на пути его вставляют предохранительную трубку, препятствующую засасыванию воды в прибор в случае уменьшения давления в колбе. Когда прибор собран, начинают по каплям приливать бром к фосфору. Реакция сопровождается вспышкой с выделением бромоводорода по суммарному уравнению



Постепенно реакция затихает; под конец следует даже нагреть сначала осторожно, а затем—до кипения.

**С в о й с т в а.** HBr энергично поглощается водой. Один объем воды поглощает при 10° приблизительно 600 объемов HBr.

Насыщенный раствор бромистоводородной кислоты имеет концентрацию 82,02%, удельный вес 1,78. Разбавленные растворы подвергаются перегонке. При температуре 125—126° перегоняется кислота состава 47—48% (удельный вес 1,49) при атмосферном давлении.

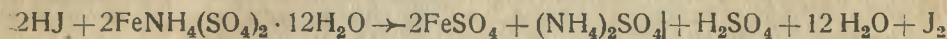
## 9. Иод J<sub>2</sub>.

**Переработка иодных остатков (по Бейльштейну).**

1. Раствор, содержащий те или иные соединения иода, а также свободный иод, подщелачивают избытком соды, выпаривают и прокалывают (если наступает почернение—до тех пор, пока масса не станет белой). Прибавка соды имеет целью связать иод в иодноватокислый калий и

иодистый калий и тем самым предотвратить его улетучивание при прокаливании, которое необходимо для удаления органических веществ. К сухому остатку прибавляют раствора серной кислоты до кислой реакции и пропускают затем окислы азота. Последние получают нагреванием смеси крахмала и азотной кислоты: в объемистую колбу вносят 15 г крахмала (служащего для восстановления азотной кислоты) и 90 г азотной кислоты, встряхивают до полного смешения и нагревают осторожно смесь, пока не начнут выделяться бурые пары; тогда нагревание прекращают, и если реакция идет затем слишком бурно, охлаждают. Окислы азота пропускают через смесь до тех пор, пока не прекратится выделение иода ( $2\text{HJ} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{J}_2$ ;  $2\text{HJO}_3 + 10\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 10\text{HNO}_3 + \text{J}_2$ ). Полученный иод промывают холодной водой (на стеклянной воронке с шариком) и сушат над серной кислотой или хлористым кальцием.

2. Если иодные остатки состоят из одних иодидов, то можно применить другой метод. Сначала раствор концентрируют, переносят в круглодонную колбу и подкисляют серной кислотой; затем прибавляют избыток железноаммониевых квасцов и пропускают при нагревании водяные пары. Выделяющийся при реакции:



иод перегоняется вместе с водяными парами и собирается в приемнике. После окончания реакции иод переносят на стеклянную воронку и ждут, пока на стечет вода. Сушат над хлористым кальцием или серной кислотой.

3. Если раствор содержал только иодноватокислые соли, последние восстанавливают сначала сернистой кислотой, а затем обрабатывают, как по 2.

Полученный иод никогда не бывает вполне чистым и содержит соли, которые не удается отмыть водой. Поэтому для очистки иода его подвергают возгонке. Наиболее простой прибор для возгонки иода состоит из плоской фарфоровой чашки (без носика) с отшлифованными горизонтально краями, на дно которой тонким слоем кладется иод. Чашка покрывается стеклянной пластинкой, хорошо прилегающей к краям, и ставится на песчаную баню, которую умеренно нагревают. Чем медленней идет возгонка, тем чище получается иод.

Для удаления примесей хлора и брома к сублимируемому иоду прибавляют иодистого калия.

Сублимации в целях очистки подвергается обычно и технический иод.

**С в о й с т в а.** Почти черные с металлическим блеском ромбические кристаллы, плавящиеся при  $113\text{--}115^\circ\text{C}$  (уд. вес 4,948). Точка кипения иода  $183,5^\circ\text{C}$ . Пары иода ядовиты, действуют на глаза и слизистые оболочки. В воде иод растворим очень мало: 1 часть в 5 524 частях воды при  $10^\circ$ . Хорошо растворим в органических растворителях (давая при этом различную окраску), а также в водных растворах щелочных солей.

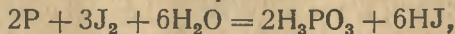
## 10. Иодистоводородная кислота.

Метод получения иодистоводородной кислоты основан на тех же реакциях, что и бромистоводородной. По Л. Мейеру 100 вес. частей иода вносятся в колбу для дистилляции и смачиваются 10 вес. частями воды. Ка-

пельную воронку с широким отверстием в кране, герметически вставленную в горло дистилляционной колбы, наполняют кашицей из 5 вес. частей красного фосфора и 10 вес. частей воды, которую по каплям спускают в реакционный сосуд. Реакция протекает по уравнению:



При меньшем количестве иода реакция пойдет по уравнению:



причем образующаяся  $H_3PO_3$  разлагается по уравнению  $4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$ , т. е. образуется фосфористый водород, который трудно удаляется.

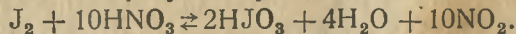
Газы и пары пропускают через длинную трубку, в которой конденсируется увлекаемый током иод; пары  $PJ_3$  поглощают асбестом, смешанным с иодом. К концу реакции колбу осторожно нагревают. Газ поглощают водой или готовым разбавленным раствором  $HJ$  (примерно около  $200 \text{ см}^3$ ). 1 объем воды поглощает при  $10^\circ \text{C}$  425 объемов  $HJ$ . Наивысшая концентрация отвечает удельному весу 1,99. Растворы с удельным весом выше 1,7 дымят на воздухе.

Полученный раствор подвергают перегонке. Ниже  $127^\circ \text{C}$  гонится разбавленная кислота. При  $127^\circ$  и атмосферном давлении перегоняется без изменения кислота состава 57—58%, удельного веса 1,68 (для  $13^\circ \text{C}$ ). Растворы иодистоводородной кислоты разлагаются кислородом воздуха с выделением свободного иода (особенно на солнечном свете); особенно легко идет разложение в концентрированных растворах, при этом раствор окрашивается в бурый цвет.

### 11. Иодноватая кислота $HJO_3$ и

### 12. Иодноватый ангидрид $J_2O_5$ .

Иодноватая кислота образуется при окислении иода азотной кислотой:



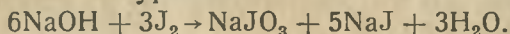
В колбу объемом  $150 \text{ см}^3$  наливают  $70 \text{ см}^3$  абсолютной азотной кислоты (удельный вес 1,515—1,52), которая должна быть совершенно бесцветной, и погружают колбу на половину в водяную баню до  $78—80^\circ$ , так, чтобы кислота нагрелась до  $70—73^\circ$  (ниже  $70^\circ$  не наступает реакция с иодом, выше  $73^\circ$  получаются слишком большие потери кислоты благодаря испарению). К кислоте постепенно (примерно через 1,5 минуты), порциями по 0,5 г, прибавляют 15 г чрезвычайно мелко истертого в порошок иода, перед тем дважды сублимированного, и каждый раз взбалтывают колбу. После того как весь иод внесен (на что уходит около  $\frac{3}{4}$  часа), медленно повышают температуру до  $80—85^\circ$ , нагревая еще в течение  $\frac{3}{4}$  часа, так, чтобы за это время прекратилось выделение окислов азота (если за  $\frac{3}{4}$  часа реакция не кончается—это признак того, что иод не был достаточно тонко измельчен). Главная масса иодноватой кислоты, которая мало растворима в азотной, выделяется в виде белого порошка. Жидкость сливают с осадка (по возможности всю) и растворяют остаток в  $50 \text{ см}^3$  горячей воды. Раствор сливают в эрленмейеровскую колбу и кипятят до тех пор, пока он не обесцветится и внезапно не помутнеет (образование  $J_2O_5$ ). Тогда жидкость охлаждают и снова сливают с осевшего осадка. Остаток растворяют в

10 см<sup>3</sup> воды, выпаривают в фарфоровой чашке и нагревают на песчаной бане до 180—200°, пока не прекратится выделение водяных паров. После охлаждения еще раз растворяют в небольшом количестве воды (7 см<sup>3</sup>) и повторяют операцию для того, чтобы нацело удалить следы HNO<sub>3</sub>. Таким образом получают пятиокись иода J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в виде белого кристаллического порошка, плавящегося с разложением при 300°. J<sub>2</sub>O<sub>5</sub> нерастворим в чистом спирте, эфире, сероуглероде. В водном спирте, как и в воде, растворяется с образованием гидрата J<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O = 2HJO<sub>3</sub>.

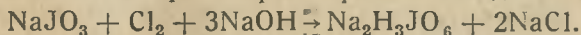
Для получения иодноватой кислоты, пятиокись иода растворяют в небольшом количестве воды и испаряют раствор в эксикаторе над серной кислотой или на водяной бане при 50—60° до кристаллизации. При медленной кристаллизации HJO<sub>3</sub> образует прозрачные ромбические кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Из выпаренного до сиропообразной консистенции раствора при быстром охлаждении иодноватая кислота выделяется в виде белого блестящего порошка.

### 13. Иодная кислота HJO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O = H<sub>5</sub>JO<sub>6</sub>.

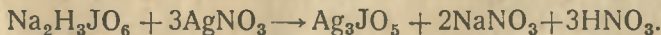
По методу Уэльса (Wells) 12,7 г иода вносят в 600 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора едкого натра. Жидкость нагревают до кипения, причем иод реагирует со щелочью по уравнению:



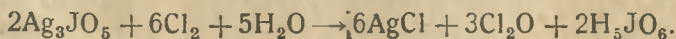
Затем в кипящую жидкость пропускают довольно сильный ток хлора, который скисляет образовавшийся иодноватокислый натрий в кислый иоднокислый натрий нерастворимый в воде:



Если благодаря образовавшемуся осадку жидкость начнет кипеть толчками, прекращают нагрев и продолжают пропускать хлор, пока не прекратится образование белого осадка [Na<sub>2</sub>H<sub>3</sub>JO<sub>6</sub>]. Осадок промывается холодной водой и сушится в сушильном шкафу. Выход около 80%. Далее, натриево-натриевая соль суспендируется в воде, и к полученной суспензии прибавляют раствора AgNO<sub>3</sub> (около 3 молей); жидкость нагревают и отфильтровывают горячей от выделившегося осадка черного иоднокислого серебра Ag<sub>3</sub>JO<sub>5</sub>:



Полученный черный осадок промывается водой и во влажном состоянии суспендируется в небольшом количестве воды. При непрерывном помешивании в жидкость пропускают ток хлора, пока осадок не побелеет. Процесс может быть выражен уравнением:



Хлористое серебро отфильтровывают, фильтрат концентрируют на водяной бане и медленно кристаллизуют в эксикаторе над серной кислотой. Иодная кислота кристаллизуется в прекрасных кристаллах, которые затем отделяют и высушивают.

С в о й с т в а. Иодная кислота неизвестна в форме моногидрата—HJO<sub>4</sub>. Гидрат, соответствующий формуле HJO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, прочно удержи-

вает воду. Кристаллы имеют форму призм, бесцветны. Плавятся при  $130^{\circ}$ , частично разлагаясь с образованием  $J_2O_5$ . Весьма гигроскопичны и хорошо растворимы в воде. Водный раствор окрашивается на воздухе в желтый цвет и сильно пахнет озоном ( $O_3$ ), выдерживает кипячение, не разлагаясь.

#### 14. Сера.

а) Очистка серы («Deutsches Arzneibuch», V, стр. 502).

В качестве исходного сырья могут служить лабораторные серные остатки. Для освобождения от нелетучих примесей серу сначала перегоняют. Для этой цели около 200 г грязной серы измельчают до величины горошин и сушат в сушильном шкафу в течение нескольких часов. Высушенную серу загружают в реторту без тубуса (из хорошего стекла) с отогнутой вниз шейкой. В качестве приемника служит большой стакан, который наполняют холодной дистиллированной водой и покрывают асбестовым картоном с круглым отверстием посередине, величиной равной диаметру шейки реторты, нижний конец которой вставляют в это отверстие так, чтобы он не касался воды. Реторту нагревают на газовой горелке, пока не закипит сера, которую дистиллируют до небольшого остатка. Сконденсировавшуюся в приемнике серу разбивают на кусочки и сушат в сушильном шкафу. После этого серу расплавляют (точка плавления  $111-112^{\circ}$ ) в чашке или тигле, дают остыть, для переведения всей серы в кристаллическое состояние, и измельчают в порошок. Затем определяют вес и вносят в полулитровую склянку, в которую наливают 1,25%-ного раствора аммиака из расчета 8 вес. частей раствора на 10 вес. частей серы. Склянку плотно закрывают и взбалтывают в течение по крайней мере 12 часов. В аммиачном растворе растворяются мышьяковистые соединения, двуокись серы, серная кислота и пр. Затем серу отфильтровывают от жидкости, промывают до нейтральной реакции и сушат при невысокой температуре—не выше  $30^{\circ}$ , после чего сера испытывается на растворение в щелочах (NaOH) и сероуглероде при нагревании. Если растворы оказываются при этом непрозрачными, то серу нагревают с обратным холодильником на водяной бане с равным по весу количеством  $CS_2$ , пока осадок не перестанет растворяться (точка кипения  $CS_2$ — $48,5^{\circ}$ ; в 100 г  $CS_2$  растворяется при  $48,5^{\circ}$  164,2 г серы, а при  $15^{\circ}$ —37,2 г). Раствор фильтруют горячим через складчатый фильтр в чашку. При охлаждении большая часть серы выкристаллизовывается, маточный раствор сливают, раскладывают серу на фильтровальной бумаге и сушат на воздухе до тех пор, пока не исчезнет запах сероуглерода. Из маточного раствора отгоняют сероуглерод, остаток расплавляют и выливают на холодную стеклянную или фарфоровую пластинку (все работы с сероуглеродом производят под тягой).

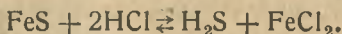
Очищенная сера в расплавленном состоянии должна быть прозрачной и застывать в светложелтую массу. Она не должна давать кислой реакции с индикаторами (лакмус) и должна растворяться в кипящей щелочи с образованием прозрачного раствора. После взбалтывания серы с раствором аммиака в последнем не должно обнаруживаться мышьяка. Чистая сера должна сгорать без остатка.

### б) Получение серного цвета (возгонка серы).

Серный цвет готовится техниче ски в большом масштабе. В лаборатории возгонка серы производится следующим образом: шейку небольшой ретор ы вставляют на асбестовой пробке (или шлифе) в тубус стеклянной колбы, или баллона, таким образом, чтобы она была слегка направлена вверх, для того чтобы конденсирующаяся на стенках реторты жидкая сера могла стекать обратно в реторту и не попала бы в колбу (иначе последняя может легко лопнуть). Сера загружается в ретору не более чем на половину и нагревается очень медленно и осторожно. Пламя при этом должно целиком охватывать круглую часть ретор ы, для того чтобы сера не могла конденсироваться на ее верхних стенках. Пары серы проникают в стеклянный баллон, образуя на его стенках желтый слой серного цвета.

### 15. Сероводород $H_2S$ .

Наиболее простой и употребительный способ получения сероводорода основан на свойстве всех сульфидов выделять сероводород при действии на них сильных кислот. В качестве исходного сульфида наиболее часто применяется сплавленное сернистое железо, на которое действуют разбавленной соляной кислотой (1 объем концентрированной кислоты на 1 объем воды):



Реакцию ведут в аппарате Киппа.

В зависимости от чистоты исходных продуктов получают той или иной степени чистоты сероводород. В качестве примесей содержатся: воздух, хлороводород, вода, следы углекислого газа, а также, если сернистое железо содержало мышьяк,—мышьяковистый водород. Для улавливания мышьяковистого водорода газ пропускают через промывалки, с разбавленной соляной кислотой, постепенно уменьшающейся концентрации (1:2, 1:4, 1:8); хлороводород поглощается в промывалке, наполненной водной суспензией синтетического химически чистого сернистого железа; от воздуха освобождаются в самом начале действия прибора, эвакуируя его и отбрасывая первый литр выделяющегося газа. Для получения сухого сероводорода его сушат пропусканием через длинные трубки, наполненные чистым безводным хлористым кальцием или фосфорным ангидридом<sup>1</sup>.

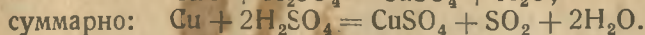
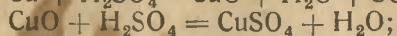
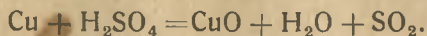
**С в о й с т в а.** Сероводород — бесцветный газ с удушливым запахом, напоминающим запах тухлых яиц. Очень ядовит даже в малых дозах. В качестве противоядия — вдыхать сильно разбавленный хлор. Сгорает на воздухе в  $SO_2 + H_2O$ . Сжижаем при обыкновенной температуре под давлением 15—16 ат. Темп. кип.—60,2°C, темп. пл.—83°C. Растворяется в воде: 3 объема газа на 1 объем воды (при 15°).

Сероводородная вода готовится насыщением чистым сероводородом прокипяченной и снова охлажденной (без доступа воздуха во избежание окисления сероводорода) дистиллированной воды. Сохраняется в хорошо закупоренных склянках темного стекла.

<sup>1</sup> От  $CO_2$  можно освободиться только дистилляцией газа.

## 16. Сернистый ангидрид $\text{SO}_2$ .

а) Сернистый газ получают восстановлением серной кислоты медными стружками при нагревании по уравнению:



Реакцию ведут в круглодонной колбе с газоотводной трубкой, нагревая на водяной или песчаной бане медные стружки с равным по весу количеством концентрированной серной кислоты. Как только начинается выделение газа, дальнейшее нагревание прекращают до тех пор, пока реакция не затихнет. Если реакция благодаря разогреванию пойдет слишком бурно, приливают из капельной воронки, вставленной в горло колбы, еще концентрированной серной кислоты в количестве, равном первоначальному. Выделяющийся газ промывают водой и сушат концентрированной серной кислотой или хлористым кальцием. Медные остатки после реакции могут быть в дальнейшем переработаны на медный купорос.

Выход сернистого газа около 85% теоретического.

С в о й с т в а. Бесцветный газ, не горюч, с удушливым запахом, вызывающим кашель. При 15—20°C сжижается под давлением 4—5 ат. Темп. кип. —10°C, точка плавления —72°C. Хорошо растворим в воде: на объем воды растворяется 79,8 объема при 0°C и 43,56 — при 15°C.

### б) Получение жидкой двуокиси серы.

Для сжижения сернистого газа необходимо предварительно совершенно осушить газ, пропуская его через две промывалки с концентрированной серной кислотой, или, еще лучше, через U-образную трубку, наполненную стеклянными бусами, смоченными концентрированной серной кислотой. Отсюда газ поступает в трубки для конденсации, охлаждаемые смесью из поваренной соли и снега или толченого льда. Темп. кип. двуокиси серы—10°, так что газ должен быть охлажден по меньшей мере до этой температуры.

В качестве трубок для конденсации берут в случае дальнейших работ с жидким сернистым ангидридом U-образные трубки, нижняя часть которых имеет больший диаметр и удлинена, а оба колена снабжены стеклянными хорошо пришлифованными кранами; или просто трубки из хорошего стекла, один конец которых запаян, а другой оттянут примерно на 6 см в узкую трубку, но так, чтобы через оттянутый конец могла проходить газоподводящая трубка. Охладительная смесь в последнем случае помещается в цилиндр, и трубка для конденсации погружается в смесь на такую глубину, чтобы верхняя ее широкая часть выступала из-за краев цилиндра; газоподводящая трубка вставляется примерно до середины нижней широкой части охлаждающей трубки. Когда трубка наполнилась жидкостью (примерно на  $\frac{2}{3}$  объема нижней широкой части), сначала вынимают из конденсационного прибора трубку, подводющую газ, оставляя прибор в охлажденной смеси. Затем вытягивают достаточно далеко из охлаждающей смеси оттянутую часть трубки, тщательно вытирают ее и запаивают на газовой паяльной горелке. По охлаждении спая

трубка может быть вынута из охладительной смеси. Если трубка хорошо обработана и размеры ее правильны, то она не трескается при обыкновенной температуре.

Жидкая двуокись серы бесцветна и легко подвижна. Удельный вес при  $-10^{\circ}=1,46$ . Кипит при  $-10^{\circ}\text{C}$ .

### 17. Приготовление водной сернистой кислоты.

Абсорбционный аппарат для поглощения сернистого газа конструируется из двух склянок, из которых первая включает  $300\text{ см}^3$  воды, вторая— $200\text{ см}^3$ . Трубки, подводящие газ, погружаются в воду лишь на  $0,5\text{ см}$ . Поглотительные приборы охлаждают во все время работы так, чтобы вода в них оставалась при постоянной температуре (их ставят в воду, которую от времени до времени меняют, или устраивают постоянную циркуляцию водопроводной воды). В полноте насыщения убеждаются на основании того, что 1) пузырьки газа проходят через воду, не изменяясь по величине, 2) после взбалтывания закрытого поглотительного прибора не обнаруживается разрежения, а, наоборот, некоторый избыток давления и 3) вес раствора соответствует вычисленному. По окончании насыщения полученный раствор сернистой кислоты переливается в склянку с хорошо притертой пробкой.

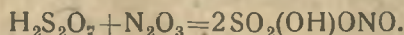
Растворимость  $\text{SO}_2$  при различных температурах: 1 объем насыщенного раствора

при	$0^{\circ}$	$5^{\circ}$	$10^{\circ}$	$15^{\circ}$	$30^{\circ}\text{C}$
содержит $\text{SO}_2$ объемов	68,86	59,81	51,38	43,56	35,21.

На воздухе водная сернистая кислота постепенно окисляется в серную.

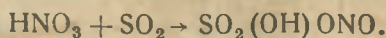
### 18. Нитрозилсерная кислота $\text{SO}_2 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{O}-\text{N}=\text{O} \end{cases}$ (камерные кристаллы).

1. Способ Вельтцина (Weltzien) основан на взаимодействии пирсерной кислоты с окислами азота ( $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ ), согласно уравнению:



Дымящую серную кислоту с большим содержанием серного ангидрида охлаждают льдом и пропускают окислы азота, полученные восстановлением азотной кислоты мышьяковистым ангидридом ( $2\text{HNO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3 = 2\text{HAsO}_3 + \text{NO} + \text{NO}_2$ ). Сосуд с серной кислотой предварительно взвешивают и реакцию считают законченной, когда будет достигнут привес, вычисленный на основании вышеприведенного уравнения.

2. Второй способ получения—Вебера, основан на образовании нитрозилсерной кислоты при окислении сернистого ангидрида азотной кислотой при условии недостатка воды:



Сернистый газ пропускают в дымящую азотную кислоту, охлаждаемую льдом, до тех пор, пока в реакционном сосуде не получится кашеобразной массы, но останется еще некоторый избыток азотной кислоты. Обра-

зование кристаллов можно ускорить, если вести реакцию в атмосфере окиси азота (NO), который можно получить или действием азотной кислоты на железный купорос, или восстановлением разбавленного раствора азотной кислоты медью.

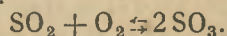
При том и другом методе подводимые газы должны быть совершенно осушены. Точно так же нельзя допускать проникновения влаги в реакционный сосуд, поэтому последний должен быть герметически закрыт пробкой с проходящими через нее трубками для подвода и отвода газа (желательна стеклянная пробка с впаянными трубками).

Полученную кашеобразную кристаллическую массу нитрозилсерной кислоты тонким слоем расстилают на необожженной глиняной тарелке и сушат в эксикаторе над конц. серной кислотой. Если масса при сушении выделит жидкость, последнюю необходимо слить, прежде чем сушить дальше. Препарат сохраняют в баночке с притертой пробкой, залитой кроме того сверху парафином или менделеевской замазкой, а еще лучше в запаянной трубке.

**С в о й с т в а.** Нитрозилсерная кислота представляет собой белую кристаллическую массу, плавящуюся с разложением при 73°. При взаимодействии с небольшим количеством воды образует серную кислоту, окись и двуокись азота, с большим количеством воды — серную и азотную кислоты и окись азота. Растворима без разложения в конц. серной кислоте.

### 19. Серный ангидрид SO<sub>2</sub>.

Получается по контактному методу, окислением сернистого газа кислородом воздуха:



В качестве катализатора служит платинированный асбест. Он получается следующим образом: волокна асбеста смачиваются 10%-ным раствором платинохлористоводородной кислоты H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, высушиваются, на момент погружаются в раствор нашатыря и снова высушиваются. Затем асбест, заключающий теперь (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, загружается в тигель и прокаливается сначала на простой, под конец — на паяльной горелке.

Реацию проводят в трубке из тугоплавкого стекла, которая наполняется платинированным асбестом на длину примерно 4—8 см. Трубка нагревается или на рядовой газовой горелке, или в трубчатой электрической печи (с терморегулятором) до 400—430°, но не выше 450° (т. е. до начинающегося красного каления), так как выше этой температуры реакция начинается все больше и больше протекать слева направо, т. е. SO<sub>2</sub> разлагается. Концы трубки должны выступать из печи не меньше, чем на 10 см и должны быть герметически закрыты пробками с проходящими через них трубками.

Поступающие в реакционную трубку газы, воздух и сернистый ангидрид пропускают каждый сначала через промывалку с конц. серной кислотой, а затем в склянку Вульфа с тремя горлами, которая также наполнена конц. серной кислотой. Обе газоподводящих трубки погружаются в серную кислоту, и приток газов регулируется таким образом, чтобы на один пузырек сернистого газа приходилось по крайней мере 5 пузырьков воздуха (или 1 пузырек кислорода, если вместо воздуха

брать кислород). Вместо склянки Вульфа рациональней конечно на пути каждого из газов поставить реометры<sup>1</sup>, а затем баллончик для смешения газов.

Большое количество пропускаемого воздуха не вредит, а, наоборот, способствует реакции. Из склянки Вульфа (или газового смесителя) газы поступают в большую U-образную трубку, наполненную стеклянными бусами, смоченными крепкой серной кислотой, и далее — в контактную трубку.

Образующийся при реакции серный ангидрид в виде дыма отводится из контактной трубки, через припаянную к ней стеклянную трубку, (можно так же непосредственно оттянуть контактную трубку), в трубку для конденсации газа, погруженную в снег. Охлаждение не должно быть ниже 0°, иначе может наступить сжижение непрореагировавшего сернистого газа, увлекаемого током вместе с SO<sub>3</sub>. Трубка для конденсации запаивается с одного конца и оттягивается с другого таким образом, чтобы через место для последующей отпайки могла бы еще проходить трубка, подводющая газ. Последняя не должна быть слишком узка и слишком глубоко погружена в охлаждаемую часть трубы для конденсации, в противном случае может наступить закупорка трубки. Газоподводящая трубка вставляется в трубку для конденсации на парафинированной пробке. В этой пробке просверливается еще второе отверстие, в которое вставляется газоотводная трубка достаточно длинная, для того чтобы в трубку для запаивания не могла проникнуть влага. Еще лучше конец ее соединить с промывалкой Тищенко, наполненной серной кислотой.

Когда работу считают законченной, вытягивают трубку, подводющую газ, из сосуда для конденсации и запаивают последний в оттянутом месте при помощи паяльной горелки, не вынимая его из льда. Трубка с сконденсировавшимся продуктом вынимается из льда лишь после того, как место запайки совершенно остынет.

С в о й с т в а. Серный ангидрид известен в двух модификациях. α-форма, образующая кристаллы в виде игл, плавится при 17—18°C, и следовательно жидкая при обыкновенной температуре. Она затвердевает при 0° C и кипит при 44,9°C. Эта модификация отвечает формуле SO<sub>3</sub>. При стоянии она переходит при температуре ниже 27°C в β-форму, представляющую собой твердое, напоминающее асбест, вещество. β-форма плавится от 30 до 50°C и, по всей вероятности, отвечает формуле (SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2</sup>. Существует предположение, что β-форма — очень бедный водой гидрат; предполагается также существование других модификаций (SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; (SO<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>3</sup>.

**20. Хлористая сера S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.**

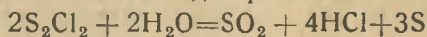
Получается прямым соединением хлора и серы при пропускании совершенно сухого хлора над расплавленной серой. Для осушения хлор пропускают сначала через промывалку с серной кислотой, затем через колонку или U-образную трубку, наполненную стеклянными бусами,

<sup>1</sup> Приборы, позволяющие измерять скорость тока газа.  
<sup>2</sup> Jäger u. Germs, Zt. f. anorg. Ch., 119, 147. 1921.  
<sup>3</sup> Schoenmaker, Chem. Zg, I, 1381. 1925.

смоченными серной кислотой. Отсюда газ поступает по трубке через тубус в реторту, которую наполняют, приблизительно наполовину истолченной в порошок черенковой серой. Конец газоподводной трубки устанавливают таким образом, чтобы он приходился несколько выше поверхности серы. Шейку реторты вводят в тубулированный приемник, хорошо охлаждаемый текучей водой. Избыток хлора отводят через трубку, которую вставляют в тубус приемника. Вся аппаратура должна быть совершенно сухой. После того как весь прибор наполнен хлором, расплавляют серу и поддерживают температуру не выше 125—130°C, так чтобы испарение не было слишком велико. В приемнике собирается красная или краснобурая жидкость весьма неприятного запаха. Ток хлора должен быть умеренным, но равномерным. Работу заканчивают прежде, чем будет потреблена вся сера.

Полученный продукт никогда не бывает вполне чист и содержит обычно серу в растворенном виде, а также хлор, если ток хлора был слишком сильным. Поэтому его подвергают очистке путем фракционированной перегонки, собирая лишь фракцию, перегоняющуюся при 138°. Из остатка, путем вторичной фракционировки, получают еще некоторое количество хлористой серы.

**С в о й с т в а.** Чистая  $S_2Cl_2$  представляет собой желтую маслянистую жидкость удушливого и неприятного запаха, вызывающую слезотечение и раздражающую слизистые оболочки. Удельный вес — 1,7, темп. кипения 138°, темп. плавления 75°. Водой разлагается по уравнению



и поэтому дымит на воздухе.

## 21. Серная кислота (очистка).

Различают следующие сорта серной кислоты:

1) Дымящая серная кислота (в иностранной литературе Nordhauser Vitriolöl, латинской—acidum sulfuricum fumans), содержащая избыток серного ангидрида; при соотношении 1 моль  $SO_3$  на 1 моль  $H_2SO_4$  получается пиросерная кислота  $H_2S_2O_7$ .

2) Купоросное масло, или английская серная кислота (латинское название—acidum sulfuricum crudum) с содержанием 92% серной кислоты.

3) Чистая, или конц. серная кислота с удельным весом 1,836—1,840, с содержанием 94—98% кислоты (латинское название acidum sulfuricum).

В качестве примесей техническая серная кислота содержит обычно: окислы азота, сернистую кислоту, мышьяк, хлороводород, железо, свинец, селен и органические вещества, окрашивающие кислоту в желтый или темнубурый, иногда почти черный цвет.

### Испытание на примеси.

Испытание на примеси производятся следующим образом:

Окислы азота и сернистая кислота. К охлажденной смеси 2 см<sup>3</sup> серной кислоты и 10 см<sup>3</sup> воды прибавляют 2—3 капли

раствора марганцовокислого калия. Получаемое розовое окрашивание смеси не должно тотчас же исчезать.

**Мышь я к.** После прибавления к 1 см<sup>3</sup> серной кислоты 2 см<sup>3</sup> воды и 3 см<sup>3</sup> раствора хлористого олова смесь в течение одного часа не должна окрашиваться в темный цвет.

**Хлороводород.** Смесь 2 см<sup>3</sup> серной кислоты и 30 см<sup>3</sup> воды не должна давать мути при прибавлении нескольких капель раствора азотнокислого серебра.

**Железо.** Разбавленная серная кислота не должна быстро окрашиваться в голубой цвет как от железо-, так и от железистосинеродистого калия.

**Свинец.** Конц. серная кислота разбавляется равным объемом воды и двойным объемом спирта. В присутствии свинца появляется белый осадок сернокислого свинца.

**Селен.** На 2 см<sup>3</sup> серной кислоты осторожно наслаивают 2 см<sup>3</sup> соляной, в которой растворено зернышко сернистокислого натрия. Не должно образовываться красного кольца, а при нагревании не должен выпасть красноватый осадок.

Для получения совершенно чистой серной кислоты к конц. серной кислоте прибавляют двухромовокислого калия до интенсивно красного окрашивания и перегоняют из реторты (из хорошего иенского стекла), выложенной снаружи асбестом. Асбестовую массу готовят размачиванием в небольшом количестве воды асбестового картона, пока он не сделается пластичным, и обмазывают ею всю реторту вплоть до шейки. После того как масса просохнет, ее смазывают сверху конц. раствором растворимого стекла и снова сушат.

Для того чтобы жидкость кипела без толчков и равномерно, прибавляют 8—10 небольших кусочков необожженной глины. Реторту ставят на штативное кольцо и закрепляют (очень слабо) шейку посередине, предварительно обмотав ее асбестом. Для нагрева нужна сильная горелка. Первая четверть дестиллята отбрасывается. Для того чтобы в приемник не попадала пыль, выдувают в колбочке емкостью в 100 см<sup>3</sup> боковое отверстие, в которое вставляют конец шейки реторты. Колбочку горлом вниз соединяют с сосудом, который служит приемником.

Так как конц. серная кислота очень гигроскопична и кроме того притягивает из воздуха аммиак, то ее необходимо сохранять в склянках с хорошо притертыми стеклянными пробками. Органические вещества, попадающие в виде пыли в серную кислоту, обугливаются ею, окрашивая жидкость в желтый, бурый и даже черный цвет<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Для обесцвечивания серной кислоты можно по Розеншанду (Rosenstand) и Вельдину (Wildine) применить пергидрол (30%-ный раствор перекиси водорода). На баллон с серной кислотой достаточно ничтожного его количества—0,01—0,03%; после перемешивания окраска исчезает в несколько секунд. Для очень темных растворов берут 1% пергидрола. Образующейся при этом моносерной кислотой (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>—кислота Каро) при малом количестве примененной перекиси водорода можно пренебречь. В противном случае прибавляют немного серной кислоты.

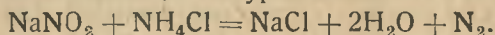
## Азот.

## 22. Получение чистого азота.

Чистый азот для лабораторных целей можно получить или из атмосферного воздуха путем отделения кислорода и углекислого газа (не отделенными остаются так называемые благородные газы), или химическим путем из азотсодержащих соединений.

1. Получение азота из воздуха ведут следующим образом. Тугоплавкую стеклянную (более рационально—кварцевую) трубку длиной от 0,5 до 1 м наполняют мелкозернистой окисью меди и восстанавливают последнюю нагреванием в токе водорода. Затем наполняют газометр воздухом<sup>1</sup> и пропускают через трубку с восстановленной медью медленный ток воздуха, нагревая трубку до красного каления. Выходящий из трубки свободный от кислорода азот пропускают сначала через едкую щелочь (1:1) для удаления CO<sub>2</sub>, а затем для осушки, через концентрированную серную кислоту и далее—через колонку с хлористым кальцием или через трубку с пятиокисью фосфора.

2. Большую круглодонную колбу наполняют на  $\frac{1}{3}$  ее объема насыщенным на холоду раствором хлористого или серноокислого аммония и закрывают ее пробкой с проходящими через нее газоотводной трубкой и большой капельной воронкой. Колбу нагревают на газовой печи и спускают по каплям из капельной воронки концентрированный раствор азотистокислого натра. Скорость тока газа регулируют при помощи крана капельной воронки, спуская большее или меньшее количество капель. Реакция образования газа идет по уравнению:



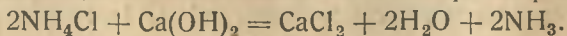
Получающийся газ собирают сначала в газометр, однако не ранее, чем весь воздух будет вытеснен из колбы.

Полученный по этому методу азот содержит в качестве примесей окислы азота и воздух; его очищают, пропуская как по 1) через трубку с накаленной медью и далее—через сушильные приборы.

С в о й с т в а. Газ бесцветный, без запаха и вкуса. Трудно сжижаем, темп. кипения—195,77°C, темп. плавления—210,5°C. В воде растворим очень мало: 1 объем воды растворяет при 12,6°—0,0152 объема азота.

23. Аммиак NH<sub>3</sub>.

а) Лабораторные методы получения аммиака основаны на вытеснении его из его солей действием сильных щелочей при нагревании, например:



Наиболее употребителен следующий способ. Смесь из одной вес. части сухого нашатыря и 2 вес. частей гашеной извести вносят в колбу и прибавляют столько воды, чтобы образовалась жидкая кашеобразная масса. Колбу тотчас же закрывают пробкой с газоотводной трубкой, соединяют последнюю с сушильным аппаратом и нагревают колбу на водяной бане. В качестве сушильного аппарата применяют башенную колон-

<sup>1</sup> Или берут воздух из баллона со сжатым воздухом.

ку, наполненную твердым едким калием или окисью кальция. Газ подводят к колонке сверху, а отводят снизу по трубке, которую загибают под прямым углом кверху на длину высоты колонки.

Если ставится задача получения водного раствора аммиака, получаемый газ не подвергают осушке, а пропускают сначала через пустую промывалку, а затем прямо в абсорбционный аппарат.

Для того чтобы жидкость из абсорбционного аппарата не могло пересосать в аппарат для получения газа, при уменьшении давления в последнем, газ пропускают не в воду, а над водой. Размер поглотительного прибора определяется объемом взятой воды. Лучше всего брать два поглотительных прибора: один — с большей частью воды (до  $\frac{4}{5}$ ) другой — с меньшей ( $\frac{1}{5}$ ), причем трубка, подводящая газ, в первом приборе в жидкость не погружается, а во втором погружается на 0,5 см. Необходимо охлаждать абсорбционный прибор так, чтобы температура в нем не поднималась выше 15°C. Конец поглощения узнают по увеличению числа пузырьков, проходящих через прибор, или по достижению вычисленного теоретически привеса абсорбционного прибора. Так как при этом неизбежны потери, количество исходной смеси берут на 20% больше.

Насыщенный раствор аммиака при 15° С имеет удельный вес 0,88 и отвечает содержанию 36,7% сухого аммиака.

#### б) Очистка технического аммиака.

Продажный водный раствор аммиака (нашатырный спирт) в качестве примесей может содержать: роданистый аммоний, пиридин и пиридиновые основания, пиррол и пр.

1. По Шерингу<sup>1</sup> они могут быть удалены перегонкой аммиачного раствора с 1—2% марганцовокислого калия.

2. По Стасу аммиак переводят сначала в хлористый аммоний и затем кипятят насыщенный нейтральный раствор последнего с концентрированной азотной кислотой, прибавляя ее в количестве  $\frac{1}{10}$  от первоначального объема раствора соли. Кипячение производят до тех пор, пока не перестанет выделяться хлор. Выделившиеся при охлаждении раствора кристаллы отсасывают, растворяют до насыщения и снова повторяют операцию с HNO<sub>3</sub>. Полученные вторично кристаллы разлагают едким кали и получают аммиак, как выше.

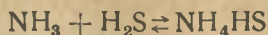
Свойства. Сухой чистый аммиак представляет собой бесцветный газ с характерным запахом, раздражающим слизистые оболочки. Легко сжижаем. Темп. кипения—33,5°. Весьма жадно поглощается водой с образованием комплексного соединения, NH<sub>4</sub>OH, гидрата окиси аммония.

#### 24. Гидросульфид аммония NH<sub>4</sub>HS.

1. В колбу (или в запаянную с одного конца и несколько оттянутую с другого трубку для запаивания), закрытую пробкой с тремя отверстиями, подводят через две трубки газообразные аммиак и серово-

<sup>1</sup> Schering, Arch. Pharm. (2) 146, 251.

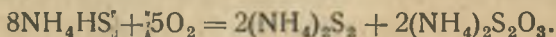
дород, оба в совершенно сухом состоянии. Третья трубка служит для отвода избытка газов. Колбу охлаждают снаружи льдом. Согласно уравнению:



газы для реакции необходимо брать в равных объемах, некоторый избыток  $\text{H}_2\text{S}$  не вредит. Образовавшиеся кристаллы  $\text{NH}_4\text{HS}$  в виде бесцветных игл или листочков, часто в виде фарфороподобной белой массы, по окончании работы тотчас же переносят в трубку для запаивания, наполненную аммиаком, и запаивают. Если при работе применяли сразу трубку для запаивания, то последнюю после удаления пробки с подводящими трубками, не вынимая из охладительной смеси, тотчас же запаивают.

2. Абсолютный спирт насыщают аммиаком, охлаждают раствор до  $0^\circ$  и пропускают осушенный  $\text{CaCl}_2$  сероводород. Тотчас же начинается выделение  $\text{NH}_4\text{HS}$ . Как только раствор насытится сероводородом, его фильтруют, отсасывают кристаллы, сушат гидросульфид отпрессовыванием на фильтровальной бумаге и запаивают в трубочку. По Томасу<sup>1</sup>, приготовленный по этому методу  $\text{NH}_4\text{HS}$  содержит также  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

Свойства.  $\text{NH}_4\text{HS}$  образует или бесцветные иглы и таблички, или похожую на фарфор белую кристаллическую массу. Он сублимируется уже при обыкновенной температуре и пахнет  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Водный раствор его бесцветен и при стоянии на воздухе, как и твердый  $\text{NH}_4\text{HS}$ , желтеет благодаря окислению кислородом воздуха с образованием полисульфида:



## 25. Пятисернистый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ .

При взаимодействии сульфидов с серой образуются сложные продукты присоединения многоатомных молекул серы к молекуле сульфида:

$(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{S}_4 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2[\text{S}_5]$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{S}_6 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2[\text{S}_7]$ ;  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{S}_8 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2[\text{S}_9]$ ; причем молекула серы входит в состав комплексного аниона.

1. По Томасу и Ридингу в спиртовой раствор гидросульфида (14,4 г  $\text{NH}_4\text{HS}$  в 100  $\text{см}^3$  алкоголя) вносят 18 г тонко истертого серного порошка и нагревают в течение 6 час. с обратным холодильником до  $80^\circ$ , пропуская все время через трубку ток водорода. Раствор становится постепенно темнокрасным и выделяет при охлаждении желтые кристаллы пятисернистого аммония.

2. По Борнеману 100  $\text{см}^3$  25%-ного нашатырного спирта насыщают сероводородом, после чего к раствору прибавляют еще 100  $\text{см}^3$  25%-ного раствора аммиака:  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{HS}$ ;  $\text{NH}_4\text{HS} + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Получается примерно 40%-ный раствор сернистого аммония, который должен быть бесцветен; обычно он содержит  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_9$ .

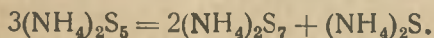
200  $\text{см}^3$  такого раствора разбавляют затем 75  $\text{см}^3$  воды, к раствору прибавляют избыток мелкораспыленной серы и нагревают на водяной бане не выше  $80^\circ\text{C}$ . Часть сернистого аммония при этом диссоциирует на аммиак и сероводород:  $(\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ . Получается красный рас-

<sup>1</sup> Thomas, Chem. Ztrbl., III, 817 (1923).

твор пятисернистого аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{S}_4 \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ . Так как берут избыток серы, то часть ее остается нерастворенной; жидкость фильтруют в герметически закрывающуюся склянку такой емкости, чтобы она вся была заполнена данным объемом фильтрата, и оставляют стоять от 6 до 12 час. в прохладном месте.  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  при этом выкристаллизовывается. Из маточного раствора можно затем при охлаждении льдом получить новые порции кристаллов.

Кристаллы, полученные по тому или другому способу, быстро отсасывают, промывают спиртом и эфиром и сушат в вакууме-эксикаторе над окисью кальция, смоченной несколькими каплями концентрированного раствора аммиака.

**Свойства.**  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  образует желто-оранжевые кристаллы в виде игл или столбиков. Препарат очень неустойчив, и поэтому его необходимо сохранять в запаянных и во всяком случае герметически закупоренных банках. В воде растворяется, разлагаясь при этом на  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_9$  и серу. В присутствии воздуха при нагревании или долгом стоянии кристаллы окрашиваются в красный цвет, благодаря образованию гептасульфида:



## 26. Кислый углекислый аммоний $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

Концентрированный раствор аммиака наливают в колбу, которую закрывают пробкой с проходящей через нее короткой трубкой (трубка не должна погружаться в жидкость). Через эту трубку подводят в колбу чистый углекислый газ, от времени до времени взбалтывая содержимое колбы. Колбу все время охлаждают для отвода теплот растворения и нейтрализации. Сначала выпадает нейтральная углеаммониевая соль:  $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , которая постепенно переходит в кислую  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Реакция считается законченной, когда проба раствора не будет давать осадка с раствором хлористого кальция. Маточный раствор сливают, отсасывают кристаллы и быстро отпрессовывают, так как соль очень летуча и легко разлагается. Сохранять ее лучше всего в запаянных пробирках, предварительно наполненных углекислым газом. Из маточного раствора можно еще получить кристаллы, наслаивая на него осторожно слой спирта (не перебалтывая).

**Свойства.** В большинстве случаев  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  получается в виде белого порошка, который в сухом состоянии не пахнет аммиаком. Иногда удается получить соль в виде твердых блестящих ромбических призм. Соль летуча уже при обыкновенной температуре и разлагается начиная с  $60^\circ\text{C}$ . При  $15^\circ\text{C}$  растворяется в воде, как 1:8. В спирте нерастворима. Раствор неустойчив и при нагревании выделяет  $\text{CO}_2$ .

## 27. Углекислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Технический углекислый аммоний обычно состоит из смеси двууглекислого аммония  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  и карбаминовокислого аммония  $\text{CO}(\text{NH}_2)(\text{ONH}_4)$  (аммонийная соль амидоугольной кислоты). Растворимость этой смеси в воде при  $15^\circ\text{C}$ —1:4, при  $65^\circ\text{C}$ —1:1,5. В водном растворе карбаминовокислый

аммоний переходит, благодаря гидролизу, постепенно в углекислую и двууглекислую соли аммония:



Этот процесс совершается и в твердой соли при лежании на воздухе.

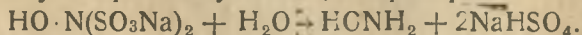
Для того чтобы перевести технический углекислый аммоний нацело в  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , поступают по Б о р н е м а н у<sup>1</sup> следующим образом.

Технический продукт измельчают в порошок и вносят малыми порциями в насыщенный раствор аммиака, налитого в хорошо закупоривающуюся склянку. В аммиачном растворе соль растворяется значительно легче, чем в чистой воде. Ее прибавляют до тех пор, пока не достигнут насыщения; на 4 части насыщенного раствора аммиака требуется приблизительно 1 часть соли. После прибавления каждой порции долго и сильно взбалтывают (на аппарате для взбалтывания) и ждут, пока все не растворится, тогда только прибавляют следующую порцию. Растворение ведут при 20—25°C и ставят затем полученный раствор в прохладном месте (10—12°C), где он кристаллизуется в продолжение нескольких дней. Получаются бесцветные прозрачные блестящие кристаллы в виде призм или табличек. Кристаллы должны быть быстро отсосаны, высушены и тотчас же перенесены в баночку с хорошо притертой пробкой, так как на воздухе они переходят в кислую соль и становятся матовыми:  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ , а кроме того очень гигроскопичны. Из фильтрата можно получить новую порцию кристаллов, если насыщать его при охлаждении газобразным аммиаком. Жидкость осаждают затем  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  объемом спирта, причем она превращается в густую кашеобразную массу, которую и отсасывают.

**С в о й с т в а.** Кристаллы  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  сильно пахнут аммиаком и покрываются с поверхности кислой солью. Полный распад начинается при 58°, в водном растворе — около 70°. Растворяются в воде в отношении 1:1 с образованием маслянистой жидкости, не растворимы в конц. растворе аммиака и в спирте.

## 28. Соли гидросиламина $[\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}] \text{X}$ , где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ и пр.

По Р а ш и г у<sup>2</sup> для приготовления гидросиламина можно исходить из солей гидросиламиндисульфоновой кислоты, которые при нагревании с водой выше 100°C расщепляются гидролитически на гидросиламин и кислую серноокислую соль, например:



Можно также исходить из нитрита и бисульфита натрия (или  $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) как и при синтезе солей гидросиламиндисульфоновой кислоты (стр. 97) и, не выделяя последних, производить гидролиз их непосредственно в реакционной смеси.

## Хлористоводородная соль гидросиламина $[\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{H}]\text{Cl}$ .

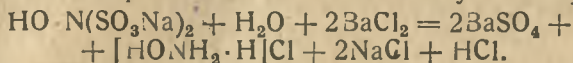
Раствор 143 г кристаллического углекислого натрия в 100 см<sup>3</sup> воды насыщают сернистым газом и полученный прозрачный раствор кислого

<sup>1</sup> Anorgan. Präpar., 1926.

<sup>2</sup> Lieb. Ann., 241, 161, 181 (1887).

сернистокислого натрия приливают из капельной воронки по каплям к раствору 36 г азотистокислого натрия в 60 г воды, охлаждаемому в толстостенном стакане смесью льда и поваренной соли. Температура раствора при этом не должна подниматься выше 0°. Во время сливания раствора с этой смесью сильно перемешивают, лучше всего посредством механической мешалки. Если раствор будет содержать избыток нитрита, его разрушают пропусканием в смесь сернистого газа.

По окончании реакции разбавляют раствор до 1 л, переливают в круглодонную колбу, нагревают на воздушной бане (кипятильная воронка Бабо) до кипения и прибавляют, для ускорения гидролиза и осаждения сульфат-ионов, горячего раствора хлористого бария (250 г кристаллический соли— $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в 300  $\text{см}^3$  воды), не применяя слишком большого избытка его, пока отфильтрованная проба смеси не покажет отсутствия сульфат-ионов:

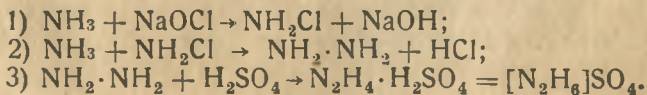


Осадку  $\text{BaSO}_4$  дают осесть, фильтруют и выпаривают фильтрат в фарфоровой чашке сначала на голем огне, а затем на водяной бане досуха. Образующиеся при этом корки кристалла тщательно разбивают, вытаскивая высоко на край чашки (осадок  $\text{BaSO}_4$  необходимо тщательно промыть от хлорионов, отсосать, высушить и убрать в банку для препаратов; он может служить в качестве исходного продукта для других синтезов). Полученный после выпаривания сухой остаток, состоящий из смеси хлористого натрия и солянокислого гидроксиламина, кипятят три раза последовательно с 200, 100 и 50 г спирта, причем в раствор переходит только  $[\text{HO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{H}] \text{Cl}$ . Спиртовые вытяжки соединяют вместе и сгущают выпариванием до кристаллизации. Затем охлаждают, отсасывают кристаллы и перекристаллизовывают из  $\frac{1}{2}$  весового количества воды.

**С в о й с т в а.** Гидроксиламин и его соли представляют собой энергичные восстановители, особенно в щелочной среде. Из аммиачного раствора солей меди он выделяет красную закись меди, из раствора амикатов серебра — металлическое серебро.

### 29. Серникоксильный гидразин $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 = [\text{N}_2\text{H}_6] \text{SO}_4$ .

По методу Рашига серникоксильный гидразин получается путем взаимодействия аммиака с хлорноватистокислым натрием. Реакция может быть разбита на две-три фазы: 1) сначала аммиак, реагируя с гипохлоритом, образует хлорамид, который далее, 2) реагируя с избытком аммиака, дает гидразин; 3) последний при взаимодействии с разбавленной серной кислотой превращается в трудно растворимую в воде серникоксильную соль гидразина:



В эрленмейеровскую колбу объемом в 1 л наливают 200  $\text{см}^3$  20%-ного раствора аммиака, прибавляют 5  $\text{см}^3$  1%-ного раствора клея и затем 100  $\text{см}^3$  свежее приготовленного (по № 51) 1/1N раствора хлорноватистокислого натрия. Смешав, тотчас же нагревают до кипения и кипятят полчаса, пока не будет удален весь избыток аммиака и жидкость не выпарится до половины (около 150  $\text{см}^3$ ). После этого хорошо охлаждают холод-

ной водой и прибавляют около 20 см<sup>3</sup> разбавленной серной кислоты. Образуется плотный осадок гидразинсульфата, который отсасывают, промывают холодной водой и высушивают. Выход 40—45%.

Прибавка клея производится для того, чтобы увеличить вязкость жидкости и тем самым затруднить побочные реакции, ведущие к образованию свободного азота.

**С в о й с т в а.** Сернокислый гидразин образует блестящие таблички или длинные иглы, плавящиеся, с разложением, при 254°. Трудно растворим в холодной воде, легче — в горячей (100 г воды растворяют при 22° 3 г сернокислого гидразина). Нерастворим в спирте. Сильный восстановитель. Водный раствор гидразинсульфата тотчас же после прибавления выделяет из аммиачного раствора азотнокислого серебра металлическое серебро (в виде зеркала), из фелингова раствора при нагревании — закись меди или металлическую медь.

### 30. Азотная кислота HNO<sub>3</sub>.

#### а) Очистка технической азотной кислоты.

В основе метода лежит осторожная и медленная перегонка, при которой собирают лишь те фракции, которые после проверки на содержащиеся примеси оказываются вполне чистыми. В качестве примесей техническая азотная кислота может содержать: нелетучие продукты, серную кислоту, галоидоводородные кислоты, тяжелые и земельные металлы, иодную кислоту и иод. Реакции на примеси в кислоте удельн. вес 1,20 производятся следующим образом:

**Нелетучие примеси:** 10 см<sup>3</sup> азотной кислоты после выпаривания не должны давать никакого весомого остатка.

**Серная кислота:** 10 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> разбавляются 90 см<sup>3</sup> воды и осаждаются хлористым барием. После 12 час. стояния не должно появляться осадка.

**Галоидоводородные кислоты:** 10 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, разбавленные 90 см<sup>3</sup> воды, не должны давать мути с азотнокислым серебром.

**Металлы:** 20 см<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> разбавляют 80 см<sup>3</sup> воды и прибавляют раствора аммиака до щелочной реакции. При прибавлении затем нескольких капель раствора сернистого аммония или щавелевокислого аммония не должно появляться ни темного окрашивания, ни мути.

**Иодная кислота и иод.** При прибавлении кусочка цинка к смеси из 50 см<sup>3</sup> азотной кислоты, 10 см<sup>3</sup> воды и нескольких капель хлороформа — не должно наблюдаться при встряхивании фиолетовой окраски хлороформа.

Если анализируют кислоту уд. веса 1,3 или 1,5, то вместо 10 см<sup>3</sup> берут соответственно 7,5 — 6,5 см<sup>3</sup> кислоты. При анализе дымящей азотной кислоты вместо 10 см<sup>3</sup> (1,7) берут 5 см<sup>3</sup>.

Аппарат, употребляемый для перегонки азотной кислоты, состоит из реторты и приемника (в виде колбы). Реторту, примерно на  $\frac{2}{3}$  объема наполняют азотной кислотой (уд. вес 1,40) и погружают в глубокую песочную баню. Шейку реторты вставляют довольно глубоко в колбу, охлаждаемую снаружи текучей водопроводной водой. Нагрев песочной бани производят очень медленно: сначала перегоняются краснобурые пары,

содержащие хлор; двуокись хлора и — очень часто — иод; постепенно жидкость обесцвечивается, тогда меняют приемник и проверяют пробу дестиллята на содержание хлора. Если хлор отсутствует, перегоняют кислоту дальше до тех пор, пока в колбе не останется примерно около  $\frac{1}{8}$  объема исходной кислоты. Таким образом получают около  $\frac{2}{3}$  (от взятого количества) чистой кислоты уд. веса. около 1,38. Первый погон, а также остаток могут быть употреблены в лаборатории в качестве сырой технической кислоты. В реторте остается иодная и серная кислоты. Последнюю можно связать, прибавляя к исходной кислоте некоторое количество калийной селитры.

Полученная перегонкой чистая азотная кислота содержит обычно некоторое количество окислов азота ( $\text{NO}_2$ ). Для удаления их жидкость нагревают до  $60—80^\circ$  и пропускают воздух, свободный от пыли (для этой цели фильтруют его предварительно через вату), или углекислый газ, до тех пор, пока кислота не обесцветится. В качестве пробы на отсутствие низших окислов азота рекомендуется 5  $\text{см}^3$   $\text{HNO}_3$  разбавить равным объемом воды и прибавить к смеси 2—3 капли очень разбавленного раствора марганцовокислого калия (1:1000), который в отсутствие  $\text{NO}_2$  не должен обесцвечиваться.

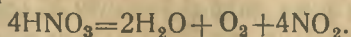
#### б) Получение высок концентрированной азотной кислоты.

Азотную кислоту уд. веса 1,4 смешивают с 3—5 объемами концентрированной серной кислоты и вливают смесь в реторту с припаянной к шейке ее коленообразной трубкой. Реторта погружается в песочную баню таким образом, чтобы шейка стояла почти вертикально, что предохраняет от механического перебрасывания жидкости в приемник. Горло приемника прикрывают стекляннной ватой. Дестиллят должен быть после перегонки освобожден от окислов азота пропусканием сухого, свободного от пыли воздуха или сухого углекислого газа.

Таким путем может быть получен дестиллят с 99,1% кислоты.

#### в) Получение дымящей (красной) азотной кислоты.

Дымящая азотная кислота есть раствор двуокиси азота в азотной кислоте и может быть получена, как насыщением двуокисью азота концентрированной азотной кислоты, так и путем перегонки смеси из 2 молей натронной селитры и 1 моля серной кислоты. Сначала при температуре  $100—110^\circ$ , согласно уравнению  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3$ , перегоняется чистая азотная кислота. Если повысить температуру нагрева бани до  $150—170^\circ$ , начнет реагировать кислая серноокислая соль:  $\text{NaHSO}_4 + \text{NaNO}_3 = \text{HNO}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ , и одновременно большая часть азотной кислоты начнет разлагаться:



Образующаяся двуокись азота растворяется в первых погонах азотной кислоты и окрашивает последнюю в красно-оранжевый цвет, образуя красную дымящую азотную кислоту.

При приготовлении дымящей азотной кислоты нужно брать более объемистую колбу и из хорошего стекла, так как при реакции масса очень сильно вспучивается и кроме того к концу реакции температура поднимается до 300° (особенно если исходить из калийной селитры), так как средние сульфаты труднее плавятся, чем кислоты.

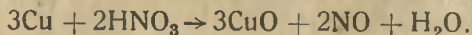
Остаток в реторте может быть переработан на сульфаты. На воздухе дымящая азотная кислота теряет окислы азота.

Свойства. Чистая азотная кислота прозрачна и бесцветна. Если перегонять кислоту с меньшим уд. весом чем 1,4, то сначала перегоняется более слабая кислота, пока удельный вес жидкости не достигнет 1,412. Кислота этой концентрации кипит при постоянной температуре, равной 120,5°. Чистая 100%-ная кислота дымит на воздухе и притягивает влагу так же жадно, как и серная кислота; кипит при 86°. Красная дымящая азотная кислота весьма едкая жидкость. При нагревании выделяет красно-бурые пары двуокиси азота. При разбавлении водой окрашивается сначала в зеленый, а затем в синий цвет, благодаря образованию азотистой кислоты, при еще большем разбавлении вполне обесцвечивается. При этом происходит сильное разогревание, и выделяется окись азота. При ожогах на коже оставляет желтые, очень болезненные и трудно излечиваемые язвы.

Азотная кислота должна сохраняться в склянках с притертыми стеклянными пробками и ставиться всегда на подставку из стекла или фарфора.

### 31. Окись азота NO.

1. Обычный лабораторный метод получения окиси азота основан на реакции взаимодействия азотной кислоты с медью по уравнению:

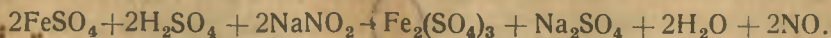


Для того чтобы реакция шла строго по написанному уравнению, концентрация кислоты должна быть не выше 32% (уд. вес 1,2) и реакция должна идти без заметного повышения температуры. Чтобы избежать слишком энергичного выделения газа, медь берут не в виде порошка или стружек, но в виде жести, которую режут на полоски, вводя последние в сосуд с пробкой и проходящей через нее капельной воронкой и газоотводной трубкой. Азотную кислоту наливают в воронку и постепенно прибавляют к меди. Если при этом наступает разогревание, сосуд быстро охлаждают холодной водой (или прибавляют последнюю в реакцию смесь). Газ собирают над водой в газометре (однако не раньше, чем из сосуда уйдут бурые пары двуокиси азота, образующейся первоначально, при взаимодействии NO с воздухом).

Для осушки газ пропускают сначала через промывалку с раствором едкого натра, а затем через колонку с твердым едким кали.

2. Очень равномерный ток окиси азота можно получить по методу Тиле, действуя раствором  $\text{NaNO}_2$  на подкисленный раствор закисной сернокислой или хлористой соли железа. Последний вводят в колбу и приливают к нему через капельную воронку (аппаратура, как выше) кон-

центрированный раствор азотистокислого натрия. Реакция идет по уравнению:

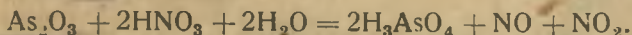


**С в о й с т в а:** NO бесцветный, трудно конденсируемый газ. В воде растворим мало, лучше в спирте. На воздухе тотчас же переходит в двуокись:  $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ . Поглощается на холоду раствором железного купороса с образованием комплексной соли  $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$ , распадающейся при нагревании снова на свои компоненты.

### 32. Азотистый ангидрид (трехокись азота) $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Может быть получен из азотной кислоты и трехокси мышьяка или крахмала.

По Лунге при действии азотной кислоты на мышьяковистый ангидрид получают различные окислы азота в зависимости от концентрации взятой кислоты (см. получение NO). Смесь окиси и двуокиси азота ( $\text{NO}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$ ) получают при приливании по каплям (через капельную воронку) к растертой в порошок трехокси мышьяка азотной кислоты уд. веса 1,35 (55,79%):



Можно вместо  $\text{As}_2\text{O}_3$  брать крахмал, причем на 1 вес. часть крахмала берут 8 вес. частей азотной кислоты уд. веса 1,30—1,35. Смесь вводят в объемистую колбу, соединенную с хорошо охлаждаемой трубкой для конденсации (см. № 166) и осторожно нагревают на водяной бане. Так как выделение газов идет сначала довольно бурно, необходимо приготовить охладитель для охлаждения колбы, а газоотводную трубку брать пошире.

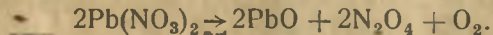
**С в о й с т в а.** Жидкость сине-зеленого цвета с точкой кипения  $+2^\circ$  и температурой плавления  $-111^\circ$ .

В газообразном состоянии не существует, распадаясь на  $\text{NO} + \text{NO}_2$ ; чем ниже температура, тем более цвет жидкости становится индиговым, в твердом состоянии синий. С ледяной водой смешивается, давая голубой раствор, который выше  $0^\circ$  разлагается с выделением  $\text{NO}_2$ . Ядовит.

### 33. Двуокись азота $\text{NO}_2$ или $\text{N}_2\text{O}_4$

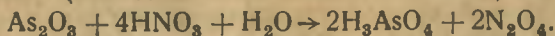
Двуокись азота может быть получена целым рядом методов, из которых в лаборатории наиболее применимы следующие два:

1. Сухая перегонка азотнокислого свинца, разлагающегося при этом по уравнению:



Безводный азотнокислый свинец смешивается с равным по объему количеством прокаленного кварцевого песка (для разбавления) и нагревается в реторте, которую соединяют с хорошо охлажденным приемником. Если исходные продукты были абсолютно сухи, в приемнике конденсируется прозрачная жидкость  $\text{N}_2\text{O}_4$ ; при наличии влаги первые капли дистиллята — зеленоватого цвета.

2. Взаимодействие мышьяковистого ангидрида с концентрированной азотной кислотой (или дымящей азотной кислотой) по уравнению:



Трехокись мышьяка в виде небольших кусочков (с горошину) обливается крепкой азотной кислотой (или дымящей кислотой) в реторте, и образующиеся газы конденсируются в хорошо охлаждаемом приемнике. Так как реакция протекает не только по написанному выше уравнению, но частично также и по уравнению:



то дистиллят содержит не только  $\text{N}_2\text{O}_4$ , но и трехокись азота  $\text{N}_2\text{O}_3$ , образуя темнозеленую смесь. Трехокись азота пропусканием через эту смесь кислорода (или воздуха) окисляется затем нацело в  $\text{NO}_2$ , и жидкость перегоняется вторично.

**С в о й с т в а.** При обычной температуре представляет собой смесь молекул  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  ( $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ ) (степень диссоциации при  $26^\circ$ —20%, при  $135^\circ$ —98%). Жидкая двуокись азота при обыкновенной температуре желтого цвета, вполне обесцвечивается при  $-20^\circ$ . Температура кипения  $26^\circ$ , температура плавления  $-9,06^\circ$ . Газ очень ядовит.

### Фосфор.

#### 34. Фосфорный ангидрид $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Для получения в малых количествах зажигают осушенный от влаги белый фосфор в фарфоровой чашечке, которую ставят на стеклянную пластинку или в другую большего объема фарфоровую же чашку и все прикрывают стеклянным колоколом:



$\text{P}_2\text{O}_5$  образует белоснежную рыхлую массу без всякого запаха, плавящуюся и сублимирующуюся при красном калении. Путем возгонки можно получить  $\text{P}_2\text{O}_5$  до 15% в виде красивых моноклинических кристаллов с алмазным блеском; остаток плавится с образованием стекловидной полимерной модификации. При нагревании кристаллов до  $440^\circ$  получается аморфный  $\text{P}_2\text{O}_5$ , который при возгонке снова становится кристаллическим.  $\text{P}_2\text{O}_5$  в высшей степени гигроскопичен и расплывается на воздухе с образованием сильно-кислой массы, состоящей главным образом из  $\text{HPO}_3$ . В воде растворяется с сильным разогреванием и шипением. В качестве примеси фабричный продукт содержит мышьяк, а также  $\text{P}_2\text{O}_3$  и фосфор. Последние могут быть удалены нагреванием и возгонкой препарата в токе хлорода; реакцию можно ускорить каталитически, прибавляя к  $\text{P}_2\text{O}_5$  платинированного асбеста или платиновой черни.

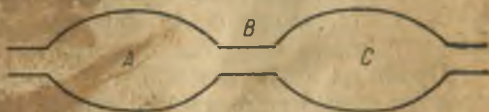


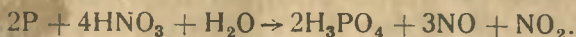
Рис. 21.

Для возгонки применяется следующий прибор из простого стекла (рис. 21). Возгоняемый  $\text{P}_2\text{O}_5$  вносится в расширение А, которое нагревается, а в С вкладывается свободно кусочек асбеста или стеклянной ваты. Сужение В также поддерживается все время в нагретом состоянии до

тех пор, пока не закончится возгонка. По окончании сублимации в месте сужения *B* можно отрезать и припаять к любой аппаратуре. Трубка *C* сама соединена с другой трубкой, наполненной  $P_2O_5$  для предохранения от влаги. При припайке к аппаратуре трубочки с  $P_2O_5$  ставятся вертикально, так чтобы проходящий через них газ шел вверх.

### 35. Ортофосфорная кислота $H_3PO_4$ .

Может быть получена целым рядом методов, из которых наиболее употребителен метод окисления белого или красного фосфора азотной кислотой:



1. Из белого фосфора. Белый фосфор загружают в реторту, соединенную с приемником, и обливают азотной кислотой уд. веса 1,2 (33,36%). На 1 вес. часть фосфора берут 13—16 вес. частей кислоты. Реторту нагревают, причем кроме основной реакции, вначале идут также и побочные с образованием  $H_3PO_3$  и  $PH_3$ . В приемнике конденсируются: азотная кислота, окись азота и фосфористый водород. Этот дистиллят от времени до времени снова переливается в реторту. Работа идет довольно медленно. После того как весь фосфор окислится, отгоняют нацело всю азотную кислоту из реторты, в которой останется образовавшаяся фосфорная кислота. Для ускорения реакции в качестве катализатора применяют иод (на 50 г фосфора около 0,3 г иода). При дистилляции он перегоняется вместе с азотной кислотой.

Если работают без катализатора, можно вместо реторты сконструировать прибор с обратным холодильником.

2. Из красного фосфора. Красный фосфор вносится в объемистую колбу и слегка смачивается водой. Затем к нему постепенно начинают приливать маленькими порциями азотную кислоту. При этом каждый раз наблюдается энергичная реакция, поэтому каждую последующую прибавку азотной кислоты делают не раньше, чем реакция утихнет. Когда наконец смесь перестанет давать вспышки, колбу переносят на водяную баню и наблюдают, идет ли реакция при новом прибавлении азотной кислоты. Если это не имеет места, раствор нагревают до тех пор, пока не прекратится выделение окислов азота, затем прибавляют воды и фильтруют.

Работа с красным фосфором идет значительно быстрее, но так как красный фосфор часто бывает загрязнен примесями, особенно железом, то кислота получается менее чистая, чем из белого фосфора.

В качестве примесей в фосфорной кислоте могут содержаться  $HNO_3$ ,  $H_3PO_3$ , галоидоводородные кислоты, пиро- и метафосфорная кислоты, мышьяк, железо и другие тяжелые металлы.

Проба на азотную кислоту производится при помощи железного купороса и концентрированной серной кислоты (бурое кольцо), на фосфористую — нагреванием с сулемой, на галоидоводородные кислоты — азотнокислым серебром в азотнокислой среде, на мышьяк — хлористым оловом, на мышьяк и тяжелые металлы — сероводородом, на железо ( $Fe^{III}$ ) — желтой кровяной солью, на фосфористую кислоту — раствором яичного белка.

Если раствор дает с сероводородом при нагревании осадок, его переносят в склянку с хорошо закрывающейся пробкой и насыщают сероводородом при нагревании, оставляя затем стоять закрытую склянку в течение двух дней, после чего берут пробу и испытывают на полноту осаждения. Если осаждение полное, отфильтровывают осадок сернистых металлов и удаляют сероводород из раствора нагреванием.

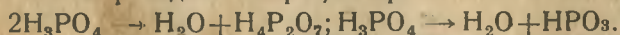
После этого раствор переносят в платиновую<sup>1</sup> чашку и концентрируют на песчаной бане, повышая температуру сначала постепенно, а затем до 150° (не выше), и нагревают до тех пор, пока не перестанет удаляться вода.

Внешним признаком того, что испарение закончилось, может служить почти внезапное прекращение кипения и разбрызгивания. В то же время раствор начинает дымить, что указывает на начало превращения ортофосфорной в пирофосфорную кислоту.

Получается сиропообразная жидкость, застывающая при охлаждении. Кристаллизация идет медленно; наиболее быстро кристаллизуются растворы с содержанием кислоты 88—89% (уд. вес 1,75) при затравке уже готовым кристаллом. Кристаллизация идет легче также и при испарении в вакууме. Наивысшая концентрация кислоты, при которой можно еще получить кристаллы, отвечает уд. весу 1,85.

При концентрировании фосфорная кислота очень часто окрашивается в бурый и даже черный цвет, что зависит от присутствия органических веществ, обугливающих фосфорной кислотой, которая очень гигроскопична. В этом случае необходимо сиропообразную жидкость снова разбавить и профильтровать. Если это не дает результата, обесцвечивают горячий разбавленный раствор кипячением с древесным углем. Раствор отфильтровывают и промывают уголь горячей водой. Можно также длительным нагревом до 300° перевести ортокислоту в метакислоту, органические вещества при этом нацело обугливаются, и уголь выпадает. Метакислоту растворяют затем в воде, фильтруют, а фильтрат путем кипячения с  $\text{HNO}_3$  снова переводят в раствор ортокислоты.

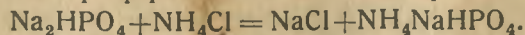
**С в о й с т в а.** Чистая фосфорная кислота кристаллизуется в прозрачных твердых, но хрупких кристаллах. При 160° начинает терять воду и при 255—260° переходит в пиро-, а при 290—300°—в метакислоту:



### 36. Фосфорная соль $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

(кислая аммонийно-натриевая соль фосфорной кислоты)

1. Получается по способу Берцелиуса обменным разложением динатриевой фосфорнокислой соли с хлористым аммонием:



6—7 вес. частей кристаллического фосфорнокислого натрия смешиваются с 1 вес. частью хлористого аммония и растворяются в 2 вес. частях горячей воды. К раствору прибавляют небольшое количество аммиака (на случай потери его при слишком длительном нагреве) и кристаллизуют.

<sup>1</sup> Очень концентрированная фосфорная кислота взаимодействует с фарфором.

2. Второй метод основан на взаимодействии двуназриевой и двуаммонийной фосфорнокислых солей по уравнению:



10 вес. частей 25-%ного раствора фосфорной кислоты выпаривается до половины и нейтрализуется аммиаком ( $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{PO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ). К раствору прибавляют затем истертого в порошок  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , подщелачивают аммиаком, фильтруют и оставляют кристаллизоваться.

Соль, полученная по тому или другому способу, должна быть перекристаллизована, так как она загрязнена  $\text{NaCl}$  и избытком  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Отсосанный и отжатый сырой продукт растворяют в небольшом количестве кипящей воды (с прибавлением небольшого количества аммиака) и быстрым охлаждением получают мелкокристаллический осадок. Крупные кристаллы получают лишь из совершенно чистого продукта (примеси в препарате:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и тяжелые металлы).

Свойства.  $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  образует большие бесцветные столбики моноклинической системы. На воздухе выветривается с поверхности и частично теряет аммиак. Плавится при  $79^\circ$  в кристаллизационной воде, переходя при этом в  $\text{NaH}_2\text{PO}_4(\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NH}_3)$ . При  $200^\circ$  переходит в  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , а выше  $243^\circ$  — в  $(\text{NaPO}_3)_6$  — так называемое фосфорное стекло.

### 37. Фосфорнокислый аммоний первичный $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

По Митчерлиху к концентрированному раствору аммиака прибавляют раствора фосфорной кислоты до тех пор, пока смесь не станет сильно-кислой (проба на лакмус) и не будет больше давать осадка в растворе хлористого бария. Раствор осторожно концентрируют до кристаллизации, выделившиеся кристаллы отсасывают и сушат между листами фильтровальной бумаги.

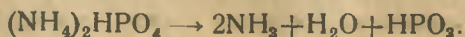
Свойства.  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  образует квадратные кристаллы, сравнительно трудно растворимые в воде.

### 38. Фосфорнокислый аммоний вторичный $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ .

По Митчерлиху концентрированный раствор фосфорной кислоты пересыщают аммиаком или углекислым аммонием и дают испаряться при обыкновенной температуре. Выкристаллизовавшуюся соль отсасывают и сушат при обыкновенной температуре между фильтровальной бумагой.

Свойства.  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  образует бесцветные большие кристаллы моноклинической системы, довольно хорошо растворимые в воде (1 вес. часть соли в 4 вес. частях холодной воды); раствор имеет щелочную реакцию и теряет при нагревании аммиак.

Кристаллы во влажном воздухе также выделяют аммиак. При нагревании плавятся с разложением, образуя  $\text{HPO}_3$ .



### 39. Фосфорнокислый аммоний третичный $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Получается путем насыщения аммиаком двуаммонийной соли в присутствии большого количества хлористого аммония, прибавляемого для понижения диссоциации гидрата окиси аммония.

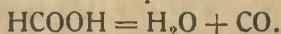
По методу Шоттлендера готовят растворы  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (1:10) и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (1:8), смешивают по 3 объема каждого и нагревают смесь до  $60^\circ$ , затем прибавляют слабо концентрированного раствора аммиака (готовится разбавлением двух объемов концентрированного раствора аммиака уд. вес 0,9—0,905, с содержанием 28,33—26,64%  $\text{NH}_3$ , одним объемом воды), закрывают сосуд пробкой и дают медленно охладиться. Образуется кристаллический осадок трехаммонийной соли, который переносят на воронку с пластинкой, ждут пока не стечет маточный раствор, и промывают 28%-ным раствором аммиака. Полученные кристаллы, не отжимая, некоторое время оставляют на фильтровальной бумаге, затем быстро отжимают и переносят в баночку с притертой пробкой.

Свойства.  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  образует длинные, твердые четырехсторонние иглы, которые теряют на воздухе аммиак.

## Углерод.

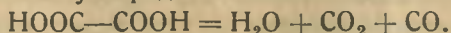
### 40. Окись углерода $\text{CO}$ .

1. Может быть получена по Руппу разложением муравьиной кислоты при нагревании с концентрированной серной кислотой, служащей в качестве водоотнимающего средства:



Концентрированная серная кислота наливается в колбу, закрывается герметически пробкой с двумя отверстиями для капельной воронки и газоотводной трубки и нагревается до  $100^\circ$ . В капельную воронку наливают 98%-ной технической муравьиной кислоты и постепенно по каплям приливают к серной кислоте с такой скоростью, чтобы получить нужный ток газа. По мере разбавления серной кислоты образование газа замедляется, поэтому к концу реакции колбу снова нагревают на небольшом пламени и доводят реакцию до конца со взятым количеством серной кислоты.

2.  $\text{CO}$  из щавелевой кислоты и серной кислоты (в качестве водоотнимающего средства). Щавелевая кислота разлагается на воду, углекислый газ и окись углерода в эквивалентных количествах:



Смесь из 100 г кристаллической щавелевой кислоты и 500 г концентрированной серной кислоты нагревается в круглодонной колбе. Как только начнется реакция, нагрев прекращают, иначе реакция пойдет слишком бурно.

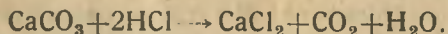
Получаемая по этому методу окись углерода должна быть далее освобождена от углекислого газа, который поглощается пропусканием полученной газовой смеси через промывалки с едким кали (1:2) и трубку длиной в 40 см, наполненную наполовину натронной известью, наполовину твердым едким кали.

В качестве примесей окись углерода и в том и в другом случае содержит кроме того воздух и воду. От кислорода воздуха СО может быть очищена пропусканием через щелочный раствор гидросульфита натрия. Газ сушится хлористым кальцием, серной кислотой или пятиокисью фосфора.

**С в о й с т в а.** Бесцветный газ, без запаха и вкуса. В воде растворим очень мало: 1 л воды при 15° растворяет около 25 см<sup>3</sup> окиси углерода. Темп. кипения — 190°. На воздухе сгорает в СО<sub>2</sub>, вполне поглощается солянокислым или аммиачным раствором хлористой меди (CuCl). Из этого раствора можно затем выделить комплексное соединение CuCl·СО·2Н<sub>2</sub>О или CuCl·СО·2NH<sub>3</sub>. Газ чрезвычайно ядовит и тем более опасен, что не имеет запаха. Уже незначительное содержание его в воздухе вызывает сильную головную боль. Противоядия: свежий воздух, искусственное дыхание, растирание кожи, 40—50%-ный спирт, коньяк, крепкий кофе.

#### 41. Углекислый газ СО<sub>2</sub>.

Обычный лабораторный способ получения основан на разложении углекислых солей сильными кислотами. В большинстве случаев берут мрамор в кусках и наполняют им аппарат Киппа. В качестве кислоты применяют соляную кислоту (1 объем концентрированной кислоты на 1 объем воды). Реакция образования газа идет по уравнению:



В качестве примесей газ содержит хлороводород, воздух, влагу. Для освобождения от соляной кислоты газ пропускают через промывалки с водой и осушают затем концентрированной серной кислотой. Если желают получить углекислый газ, свободный от воздуха, необходимо куски мрамора прокипятить предварительно с водой в течение нескольких часов и влажными внести в аппарат. Последние следы кислорода удаляют пропусканием СО<sub>2</sub> через трубку с раскаленной спиралью из медной восстановленной сетки.

**О ч и с т к а** СО<sub>2</sub> из баллона. Если для работ с углекислым газом применяют СО<sub>2</sub> из баллона с жидкой углекислотой, то обычно он бывает довольно чистым (98—99%). В качестве примесей однако могут быть: кислород, азот, окись углерода, редко — следы сероводорода и сернистого газа. В этом случае газ очищать лучше всего пропусканием сначала через промывалки с раствором уксуснокислой закиси хрома, далее, для поглощения увлекаемых током газа паров кислоты, через U-образную трубку, наполненную кусками двууглекислого калия. Сушат серной кислотой. Последние следы кислорода удаляются пропусканием газа через раскаленную медную сетку (в трубке 340 см длины), что при скорости тока не свыше 10 л/час вполне достаточно. Для удаления СО последний окисляют мелко распыленной на асбесте окисью меди, которую загружают в длинную тугоплавкую трубку и накаливают до красного каления. Если газ содержал Н<sub>2</sub>S, последний удерживается вполне двууглекислым калием; можно также применять пемзу, смоченную раствором сернокислой меди, которой наполняют U-образную трубку. Сернистый газ поглощается перед этим нейтральным раствором марганцовокислого калия.

**С в о й с т в а.** Газ без цвета и запаха. Не горюч, довольно хорошо растворим в воде. При обычной температуре 1 л воды поглощает около 7 л  $\text{CO}_2$ . Сжижается при температуре  $-56,7^\circ$  при давл. 5,1 ат, темп. плавления  $-78,3$  (1 ат).

Давление паров жидкой двуокиси углерода при различных температурах:

	$-20^\circ$	$-10^\circ$	$0^\circ$	$+10^\circ$	$+15^\circ$
давление в атм.	28,1	27,6	36,0	46,0	52

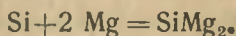
### Кремний.

#### 42. а) Аморфный кремний.

Аморфный <sup>1</sup> кремний может быть получен при восстановлении чистого кварцевого песка ( $\text{SiO}_2$ ) металлическим магнием:



Однако одновременно образуется также и силицид магния:



Поэтому, для того чтобы увеличить выход кремния, реакцию восстановления ведут при большом избытке  $\text{SiO}_2$  (примерно на 1 вес. часть Mg — 4 вес. части песка). Все исходные продукты должны быть хорошо измельчены и абсолютно сухи.

Смесь из порошка магния и песка (1:4) хорошо перемешивается и загружается на одну треть в толстостенную стеклянную трубку, запаянную с одного конца (диам. трубки 2—3 см, длина 15 см). Трубку укрепляют вертикально в штатив и прогревают сначала по всей длине равномерным, не особенно сильным пламенем паяльной газовой горелки, а затем, увеличивая приток воздуха в горелке, сильным острым пламенем нагревают дно трубки, все время вращая последнюю. Наступает реакция с раскаливанием нижних слоев, захватывающая постепенно более верхние части. Пламя затем передвигают выше к тому месту, где реакция прекратилась. Такая операция длится до тех пор, пока не прореагирует вся масса. К концу может наступить вспышка, так как, благодаря проникновению влажного воздуха, образующийся при реакции, как побочный продукт,  $\text{SiMg}_2$  разлагается водой с образованием моносилана:  $\text{SiMg}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MgO} + \text{SiH}_4$ , который с кислородом воздуха дает взрывчатую смесь.

По охлаждению серо-черную массу вытряхивают из трубки, измельчают и бросают в воду. Образующийся при этом  $\text{SiH}_4$  ядовит и самовоспламеняется. Необходимо поэтому работу вести под тягой. После того как реакция взаимодействия с водой закончится, последнюю сливают с остатка и остаток обрабатывают соляной кислотой, которая растворяет MgO и остатки силицида магния. После обработки кислотой остаток содержит кроме аморфного кремния также избыток непрореагировавшего  $\text{SiO}_2$ . Их можно разделить отмучиванием, лучше однако перенести остаток

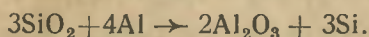
<sup>1</sup> Gattermann, Berl. Ber., 22, 186 (1889).

в платиновую чашку, обработать плавиковой кислотой, растворяющей  $\text{SiO}_2$  ( $\text{SiO}_2 + 4 \text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), и выпарить затем смесь досуха на водяной бане (под тягой), или, еще лучше, можно испарить смесь прямо на открытом воздухе, так как  $\text{HF}$  разъедает стекло (например стекла вытяжного шкафа).

**С в о й с т в а.** Аморфный кремний представляет собой темнубурый порошок, похожий несколько на сажу. Вероятнее всего, это смесь кристаллического и аморфного кремния с целым рядом различных примесей (из песка)<sup>1</sup>. Он плавится при  $1420^\circ$  и после охлаждения образует блестящую графитообразную массу. При нагревании на воздухе сгорает в  $\text{SiO}_2$ .

### б) Кристаллический кремний.

Кристаллический кремний по К ю н у<sup>2</sup> получается восстановлением песка алюминием (алюминиотермия см. стр. 139).



Смешивают 90 г чистого<sup>3</sup> сухого песка (просеянного предварительно через сито и прокаленного) со 100 г алюминиевого порошка и 120 г серы (серный цвет). Смесь загружают в шамотовый тигель, который вставляют в песок и зажигают при помощи магниевой или пироксилиновой ленты. Опыт лучше производить не в лаборатории, а снаружи, на открытом месте, ввиду выделения при реакции сернистого газа:

По окончании реакции и охлаждении тигля — его разбивают и обливают куски сплава (под хорошей тягой или на открытом воздухе) водой, причем происходит обильное выделение сероводорода, благодаря гидролизу сернистого алюминия, образующегося при реакции как побочный продукт.

Образовавшийся при гидролизе гидрат окиси алюминия отмучивают от металлического королька водой. Полученный блестящий металлический корольк серо-черного цвета и более мелкие металлические шарики оставляют стоять несколько дней с крепкой соляной кислотой (в стакане, покрытом стеклянной пластинкой), поддерживая температуру при  $100^\circ$ , пока весь алюминий не растворится и не останется рыхлая масса, состоящая из блестящих чешуек образовавшегося кристаллического кремния. Кислоту до времени до времени меняют, сливая и заменяя свежей. Под конец кристаллическую массу кипятят с концентрированной соляной кислотой, после чего обрабатывают в платиновой чашке плавиковой кислотой (для растворения непрореагировавшего  $\text{SiO}_2$ ). Смесь оставляют стоять на горячей водяной бане около часа, разбавляют водой и промывают декантацией. После чего кристаллы отстаивают, тщательно промывают

<sup>1</sup> M a n c h o t, Zeit. anorg. Chem., 120, 277 (1922).

<sup>2</sup> Chem. Zentrbl., 1904, I, 64; D. R. P. № 147871.

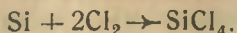
<sup>3</sup> Чистый песок можно получить, обрабатывая обычный речной песок соляной кислотой при нагревании до тех пор, пока все растворимые примеси не перейдут в раствор (главным образом окись железа) и не останутся чистые бесцветные кристаллы кварца.

вают еще раз на фильтре водой и высушивают в паровом сушильном шкафу (100°). Выход 20—25 г.

**С в о й с т в а.** Кристаллический кремний представляет собой темно-серые с металлическим блеском кристаллы. Не загорается на воздухе при нагревании.

#### 43. Четыреххлористый кремний $\text{SiCl}_4$ .

Четыреххлористый кремний может быть получен прямым соединением кремния и хлора:



Кремний в виде тонкого порошка (10—15 г) загружается рыхлым слоем в тугоплавкую трубку длиной около 40 см, которую помещают или в трубчатую электрическую печь, или просто на рядовую газовую горелку. Один из концов трубки соединяют с баллоном хлора или аппаратом, в котором получают хлор; другой, оттянутый конец трубки — с приемником. При соединении трубок каучуком последние должны быть соединены накоротко; рациональнее всего каучук совсем не применять и трубки спаивать. В качестве приемника может служить обычная промывалка для газа или сосуд для вымораживания газов. Избыток непрореагировавшего газа отводят из приемника через длинную стеклянную трубку в верхнюю часть тяги. Применяемый для опыта хлор промывают сначала водой и дважды концентрированной серной кислотой.

Когда прибор собран, пропускают сначала через всю аппаратуру сильный ток сухого хлора для вытеснения из нее воздуха и только после этого приступают к нагреванию трубки до 180—200°. Нагревание продолжают до тех пор, пока не начнется реакция, сопровождающаяся настолько сильным раскаливанием реагирующей массы, что дальнейшее нагревание можно почти прекратить (при работе с электрической печью выключают ток). Кремний переходит при этом целиком в хлорид, оставляя лишь следы двуоксида кремния; в конце трубки конденсируются следы хлористого алюминия (то и другое — из примесей в исходном препарате). Основная масса продукта содержит четыреххлористый кремний, частично образуются также следы  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  и  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ .

Полученный сырой продукт переносят в колбу для фракционировки и очень медленно перегоняют (дистилляционная трубка в холодильнике) для удаления главной массы растворенного в нем хлора. Чтобы удалить остаток хлора, дестиллят оставляют стоять несколько дней в соприкосновении с ртутью, от времени до времени сильно взбалтывая, до тех пор, пока жидкость не обесцветится, после чего снова производят перегонку — с термометром — и получают чистый препарат. Темп. кипения 56,9° (темп. кипения шестихлористого кремния  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  145—146°, восьмичлористого  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$  210—215°). Выход 35—40 г.

**С в о й с т в а.** Четыреххлористый кремний представляет собой бесцветную, очень подвижную жидкость, сильно преломляющую свет. При смешивании с водой гидролизует с образованием гидрата кремневой кислоты и  $\text{HCl}$ :  $\text{SiCl}_4 + (n + 4)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Si}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$ . Препарат сохраняют в запаянных стеклянных.

## Бор.

## 44. Получение свободного бора.

Известны две модификации бора: аморфная и кристаллическая. Последняя однако по методу получения не может быть признана за химически чистое вещество и содержит ряд примесей.

В качестве исходных продуктов для получения бора служат борный ангидрид или безводная бура, которые восстанавливаются порошком магния или алюминия. При восстановлении магнием получается аморфный бор, при восстановлении алюминием — кристаллический.

Употребляемые исходные продукты должны быть очень чисты, совершенно безводны и очень хорошо измельчены. Обезвоживание их производится путем сплавления, причем надо иметь в виду, что оба эти вещества особенно  $B_2O_3$  весьма гигроскопичны. В расплавленном состоянии они должны давать совершенно прозрачную, несколько вязкую жидкость, а при застывании — совершенно прозрачное и бесцветное стекло. Это стекло необходимо измельчать еще горячим, в нагретой ступке, сначала фарфоровой, а затем в агатовой (тоже горячей), причем, во избежание того чтобы кусочки размельчаемого вещества не разлетались во все стороны — благодаря своей хрупкости, — рекомендуется прикрывать ступку сверху куском картона, с проделанной в середине его дырой для пестика. Готовый порошок должен или тотчас же употребляться в дело, или сохраняться в эксикаторе над серной кислотой.

При приготовлении порошка буры можно не производить сплавления с последующим измельчением, а обезвоживать прокаливанием до  $700^\circ$ , причем следует от времени до времени выбирать спекающуюся массу и измельчать ее в порошок до тех пор, пока не будет достигнут постоянный вес, отвечающий расчету  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O \rightarrow Na_2B_4O_7$ . Полученный порошок безводной буры необходимо тотчас же прятать в эксикатор или сейчас же пускать в дело.

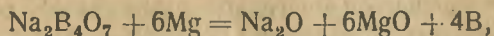
Восстановление можно вести различным путем:

1. По Гаттерману<sup>1</sup> смесь из 1 вес. части порошка магния и 2 вес. частей порошка безводной (прокаленной) буры вносится в шамотовый тигель и покрывается сверху слоем безводной буры. Тигель закрывается крышкой, которую плотно обмазывают глиной, и вставляется в угольную или электрическую печь. Нагрев ведется до  $900-1000^\circ$  в течение 20—30 мин. По охлаждении тигель вскрывается и содержимое его многократно выщелачивается кипящей водой до тех пор, пока не растворится вся непрореагировавшая бура. После этого массу декантируют несколько раз горячей водой, кипятят с концентрированной соляной кислотой, чтобы растворить образовавшуюся при реакции окись магния, и промывают сначала декантацией, а потом на фильтре горячей водой до исчезновения кислой реакции. Остаток сушится или просто на водяной бане или при слабом нагреве в токе водорода.

Получаемый по этому методу бор представляет собой серо-бурый аморфный порошок.

<sup>1</sup> Gattermann, Berl. Ber., 22, 195 (1889).

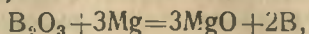
Идеальный процесс должен был бы отвечать уравнению



однако практически процесс ведут при большом избытке буры (примерно  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 4\text{Mg}$ ). Выход сырого продукта около 90% теоретического.

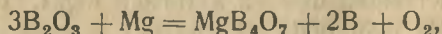
Сырой продукт в свою очередь содержит лишь 85—90% чистого бора.

2. По методу М у а с с а н а <sup>1</sup> в качестве исходных веществ берут окись бора и магний в отношении  $3\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Mg}$ . Смесью заполняют тигель, покрывают крышкой и ставят в нагретую до 700—800° газовую или электрическую печь. Примерно через 5 мин. начинается реакция по уравнению (теоретически)



причем выделяется такое большое количество тепла, что тигель раскаляется добела. По окончании реакции тигель охлаждают и обычно довольно легко вынимают его содержимое. Верхний черный слой массы содержит азотистый бор — BN (реакция бора с азотом воздуха) и карбиды бора (из углерода тигля). Этот слой отбрасывают. Внутренний слой представляет собой пузырчатую бурую массу, пронизанную белыми кристалликами пиробората магния. Ее тотчас же обливают соляной кислотой и далее обрабатывают, как по первому методу. Отмытый от кислоты остаток кипятят затем с 10%-ным раствором едкой щелочи, промывают водой до исчезновения щелочной реакции, а затем разбавленной плавиковой кислотой в платиновой чашке. Промытый продукт сушат в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Он окрашен в бурый цвет и содержит 94—95% аморфного бора.

Практически не вся окись бора восстанавливается, и реакция соответствует более уравнению:



т. е. процесс идет при большом избытке борного ангидрида.

3. Метод Б и л ь т ц а <sup>2</sup> дает возможность получить кристаллический бор путем восстановления борного ангидрида алюминием:



2 вес. части порошка борного ангидрида смешивают с 4 вес. частями порошка алюминия и 3 вес. частями серы (тоже истолченной в порошок) и смесь загружают в шамотовый тигель. На эту смесь сверху насыпают зажигательную смесь, состоящую из 9 вес. частей алюминия и 16 вес. частей серы (все в виде порошков) и вставляют в нее кусок магниевой ленты, которую зажигают.

Смесь загорается интенсивно белым пламенем, которое тотчас же прикрывают крышкой тигля. Так как очень часто тигель при этом лопается, то его ставят на чистую глиняную пластинку или тарелку, или плоскую чашку. При реакции вся масса расплавляется и вскипает. После окончания реакции, которая протекает в несколько минут, и полного охлаждения продукты реакции обливают водой в фарфоровой чашке и

<sup>1</sup> Moissan, Ann. Chim., 6, 295 (1895).

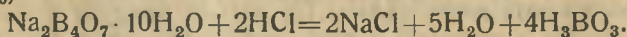
<sup>2</sup> W. Biltz, Chem. Ztg., 735 (1908).

оставляют стоять в течение 24 час., пока не прекратится выделение сероводорода, получающегося благодаря разложению, образовавшегося при реакции сернистого алюминия ( $2Al + 3S = Al_2S_3$ ;  $Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S$ ). После этого жидкость декантируют, обливают остаток соляной кислотой, и снова оставляют смесь стоять в течение 24 час. для растворения окиси алюминия. Затем сливают кислоту и отмучивают водой осадок; более тяжелые кристаллы бора не взмучиваются и остаются на дне. Для дальнейшего очищения можно прокипятить с концентрированной серной или соляной кислотой, однако удаление механических примесей от бора вообще очень затруднительно. Полученный бор образует маленькие серые, с металлическим блеском, кристаллики, из которых наиболее тонкие окрашены в проходящем свете в красный цвет. Содержание бора в них отвечает 83%, они кроме того содержат алюминий. Кристаллики очень тверды и дают черту на стекле.

#### 45. Борная кислота $H_3BO_3$ .

Для получения чистой борной кислоты исходят из очищенного препарата буры (не должна содержать  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CO_2$ , посторонних металлов и должна давать прозрачный водный раствор).

К горячему насыщенному раствору буры при кипячении прибавляют до сильно кислой реакции концентрированной соляной кислоты (около 25%):



Смесь оставляют стоять один день, отсасывают выделившийся осадок борной кислоты и промывают его два-три раза небольшим количеством холодной воды. После этого подвергают борную кислоту очистке путем перекристаллизации из кипящей воды. Перекристаллизацию проводят несколько раз, пока не получат вполне чистого препарата. Чистая борная кислота окрашивает пламя в чистый зеленый цвет и не должна в холодном растворе (при разбавлении 1:25) давать реакции на  $HCl$ . Ее осушают между листами фильтровальной бумаги при обыкновенной температуре или в вакуум-эксикаторе над  $H_2SO_4$ .

Благодаря промывке и перекристаллизации получают очень большие потери в веществе, и выход  $H_3BO_3$  получается не более 60% теории. Из маточных растворов можно выделить еще некоторое количество загрязненной борной кислоты.

**С в о й с т в а.** Борная кислота кристаллизуется в блестящих крупных табличках (чешуйках), очень твердых и трудно измельчаемых (если хотят иметь порошок борной кислоты, необходимо кристаллизацию производить очень быстро). Водный холодный раствор борной кислоты имеет очень слабую кислую реакцию. Выше  $100^\circ$  борная кислота начинает терять воду, частично возгоняется и превращается в бесцветное прозрачное стекло. Растворимость в воде

при	$0^\circ$	$12^\circ$	$20^\circ$	$40^\circ$	$102^\circ$
в 1 л	19,47	29,2	39,9	69,9	291,16 г $B_2O_3$ .

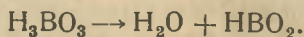
При очистке продажной борной кислоты сначала пробуют препарат на чистоту, сплавляя небольшое его количе-

ство (5—6 г) в платиновом тигле на паяльной горелке. Чистая борная кислота должна давать прозрачное бесцветное стекло  $B_2O_3$ . Если это стекло, наоборот, окрашено в мутный, бурый или серый цвет, то последнее вызвано органическими примесями. В этом случае быстрее всего достичь очищения препарата сплавлением его с азотнокислым аммонием и последующим растворением полученного  $B_2O_3$  в кипящей воде. Полученный раствор выпариванием доводят затем до кристаллизации.

#### 46. Борный ангидрид $B_2O_3$ .

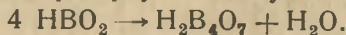
Борный ангидрид получается в результате полного обезвоживания ортоборной кислоты  $H_3BO_3$ .

При длительном нагревании  $H_3BO_3$  до  $100^\circ$  (на воздушной бане) сначала получается метаборная кислота:



С внешней стороны она мало отличается от борной кислоты, однако характеризуется большей летучестью.

Если повысить температуру до  $140^\circ$ , наступает плавление и мета-кислота превращается в пироборную кислоту:



Пироборная кислота представляет собой бесцветную весьма вязкую массу, застывающую при охлаждении в хрупкое стекло. Очень гигроскопична и мутнеет благодаря этому на воздухе.

Если хотят изолировать оба продукта, конец реакции контролируют взвешиванием (1 моль  $H_3BO_3$  образует 1 моль  $HBO_2$  и  $\frac{1}{4}$  моля  $H_2B_4O_7$ ).

Для получения  $B_2O_3$  температуру нагрева необходимо повысить минимум до  $1300^\circ$ , причем можно исходить из любой из трех кислот. Исходный препарат должен быть очень чистым.

Сплавление рациональнее всего вести в платиновом тигле (загружают 5—6 г), накаливая последний на паяльной горелке до тех пор, пока не прекратится выделение паров воды и масса спокойно не расплавится. Тигель затем слегка охлаждают, прикрывают крышкой и ставят еще горячим в холодную воду, при этом  $B_2O_3$  отскакивает от стенок. При обработке больших количеств борной кислоты берут шамотовый тигель и нагревают его в печи (газовой или электрической) до полного расплавления. После чего массу выливают горячей в чистую и гладкую изнутри металлическую (никелевую или железную) чашку, охлаждаемую снаружи холодной водой. Застывший  $B_2O_3$  чрезвычайно гигроскопичен и должен быть тотчас же, еще горячим, перенесен в баночку с хорошо притертой пробкой.

Свойства.  $B_2O_3$  дает бесцветное, прозрачное стекло, весьма твердое (режет обычное стекло), однако довольно хрупкое. На влажном воздухе быстро притягивает влагу и мутнеет. Растворяет многие окислы, окрашиваясь при этом в характерные цвета. В 100 г воды растворяется при  $0^\circ$  11 г, при  $20^\circ$  — 22 г и при  $100^\circ$  — 164,5 г  $B_2O_3$ .

Выход почти количественный (потеря на приставшие к стенкам тигля частички).

## Натрий.

## 47. Металлический натрий.

1. Получение чистого натрия в запаянных трубках<sup>1</sup>.

Очень чистую и совершенно сухую тугоплавкую трубку длиной около 40 см и диаметром 15—20 мм запаивают с одного конца и оттягивают примерно по середине по возможности короткий кусок в 3—4 мм ширины. Через открытый конец вводят в трубку до суженной части небольшое проволочное сито (с диаметром отверстий не больше 1 мм) воронкообразной или полукруглой формы так, чтобы верхние края сита плотно примыкали к стенкам трубки и сеточка сидела неподвижно при вращении трубки.

На это сито накладывают свеженарезанные и тщательно освобожденные от керосина кусочки металлического натрия (кусочки нужно резать такой длины и ширины, чтобы они легко входили в трубку). Количество вводимого натрия должно быть таково, чтобы открытая часть трубки была выполнена им, самое большее, наполовину. Всю операцию наполнения производят возможно быстрее и после наполнения тотчас же герметически закрывают трубку или, еще лучше, запаивают.

Трубку закрепляют в горизонтальном положении и осторожным нагреванием доводят натрий до плавления. Необходимо следить, чтобы при этом расплавленный натрий не попал во вторую (нижнюю) часть трубки. Блестящая гладкая поверхность расплавленного натрия очень быстро мутнеет благодаря окислению кислородом, находящимся в трубке; при этом разлагаются также водяные пары. Нагревание через некоторое время прекращают и оставляют трубку лежать в течение нескольких дней, повторяя от времени до времени операцию расплавления до тех пор, пока не будет связан весь кислород, находящийся в трубке, и блестящая поверхность натрия не перестанет мутнеть. Натрий остается таким образом в атмосфере азота и частично водорода под давлением несколько меньшим, чем давление воздуха.

После этого трубку — ее нижний конец и суженную часть — вставляют в вертикальном или несколько наклонном положении в воздушную баню (или окружают нагревательной электрической муфтой) и нагревают до температуры плавления натрия (97,6°). После того как температура установится, нагревают пламенем газовой горелки верхнюю, выступающую из муфты, часть трубки, пока не расплавится натрий. Легким постукиванием трубки заставляют расплавленный натрий стекать через сито в нижний конец трубки. На сетке остаются нерасплавленные части:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Нужно следить за тем, чтобы натрий не застревал в суженной части трубки, — последняя должна оставаться совершенно чистой.

Когда большая часть чистого натрия будет переведена в нижний конец трубки, трубку вынимают из муфты, дают охладиться и отпаивают в суженной части. Отпайку необходимо производить с большой осторожностью так, чтобы трубка при расплавлении не могла прорваться от давления

<sup>1</sup> В о г н е м а n n, Zeit. f. anorg. Chemie, 35, 227 (1922).

паров натрия или, наоборот, втянуться внутрь благодаря разрежению. И в том и в другом случае в трубку попадет воздух, и вся работа будет испорчена.

Для получения кристаллического препарата натрия осторожным нагреванием расплавляют в запаянной трубке и, держа трубку вертикально, собирают его в ее нижнем конце. Затем нагрев прекращают и ждут, пока натрий не начнет застывать. Как только появятся признаки застывания, трубку быстро без встряхивания переворачивают. Жидкая, не застывшая часть стекает, тогда как отвердевшая обнаруживает игольчатые пирамидальные кристаллы. Кристаллы принадлежат к квадратной системе и благодаря полоскам на гранях обладают красноватым мерцающим блеском.

**Свойства.** Натрий плавится при  $97,6^\circ$ . Начинает испаряться уже при  $100^\circ$ . Кипит однако только при  $877,5^\circ$ . Пары натрия разъедают стекло и делают его непрозрачным, окрашивая в буроватый цвет: благодаря восстановлению  $\text{SiO}_2$  натрием образуется бурый аморфный кремний:



## 2. Переработка лабораторных натриевых остатков.

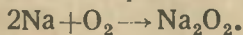
Для выделения натрия из обрезков, остающихся после резки продажного, сохраняемого под керосином, металлического натрия, последние отжимают от керосина и переводят под толуол. Осторожным нагреванием натрий расплавляют под толуолом и отделяют затем образовавшийся блестящий королек от нерасплавившихся частичек.

## 48. Перекись натрия $\text{Na}_2\text{O}_2$ и $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

### а) Безводная.

Лабораторный метод получения перекиси натрия заключается в следующем.

Сосуд из алюминия (стеклянная посуда неприемлема, так как стекло взаимодействует с реакционной массой) с трубками для подвода и отвода газа наполняется кусками металлического натрия, нагревается до  $300^\circ$ , и над жидким натрием пропускается ток сухого, свободного от углекислоты воздуха до тех пор, пока весь натрий не сгорит:



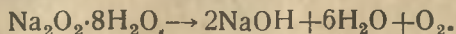
**Свойства.** Чистый  $\text{Na}_2\text{O}_2$  белого цвета, при нагревании слегка желтеет, становясь при охлаждении снова белым. В воде растворяется с сильным разогреванием, при этом частично разлагается с выделением кислорода:  $2\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{NaOH} + \text{O}_2$ . При растворении в ледяной воде разложения почти не наблюдается.

### б) Гидрат перекиси натрия $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

При растворении безводной перекиси натрия в ледяной воде (на 4 части воды 1 часть  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ) образуется восьмиводный гидрат, при этом необходимо тщательно следить за тем, чтобы температура жидкости не

поднималась выше 40°. Полученный прозрачный раствор охлаждают до 0°, причем выпадают бесцветные табличатые кристаллы  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Их отсасывают и сушат между фильтровальной бумагой в атмосфере, свободной от  $\text{CO}_2$ .

**С в о й с т в а.**  $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  плавится при 30° в кристаллизационной воде. При длительном хранении в закрытых склянках делается влажным благодаря частичному разложению, затем начинает расплываться и в конце концов переходить нацело в  $\text{NaOH}$ :



#### 49. Хлористый натрий $\text{NaCl}$ .

##### а) Очистка поваренной соли.

В качестве примесей поваренная соль может содержать хлористый магний (обуславливающий гигроскопичность поваренной соли), сернокислые соли натрия, магния и кальция, хлористый калий, хлорное железо (из выпарительных сосудов, благодаря взаимодействию с хлористым магнием при нагревании), воду, а также следы иода и брома. Кроме того в ней могут заключаться также и различные механические примеси. Само собой разумеется, не все эти примеси могут присутствовать в данном образце поваренной соли. Для определения характера примесей пробуют: на  $\text{SO}_4^{--}$ -ион — хлористым барием, на магний — фосфорной солью, на щелочноземельные и тяжелые металлы — щавелевокислым аммонием, содой, сернистым аммонием и пр., на железо — роданистым калием, на калий — хлорной платиной или гексанитрокобальтиатом натрия  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ .

Наиболее удобным методом очистки является насыщение отфильтрованного от механических примесей насыщенного раствора хлористого натрия газообразным хлороводородом. Этот метод основан на том, что хлористый натрий почти нерастворим в дымящей соляной кислоте, тогда как примеси, наоборот, растворяются значительно легче. 1 моль поглощенного хлороводорода выделяет из насыщенного раствора поваренной соли приблизительно 1 моль хлористого натрия. Таким образом, если мы имеем например 100 г поваренной соли и готовим из нее насыщенный при 15° раствор, нам потребуется для этого, согласно таблице растворимости, около 225 г воды, которые поглотили бы при 15° ( $225 \times 0,747$ ) около 168 г хлороводорода. Так как 1 моль  $\text{HCl}$  выделяет всегда 1 моль  $\text{NaCl}$ , а на 100 г  $\text{NaCl}$  потребуется только 62 г  $\text{HCl}$ , то полного насыщения раствора газом не требуется. За конец взаимодействия можно считать прекращение выпадения осадка.

**В** зависимости от количества очищаемой соли производится расчет нужного объема газа, и так как в большинстве случаев требуется довольно большой его объем (62 г  $\text{HCl}$  соответствует почти 50 л газа), то удобнее получать  $\text{HCl}$  из аппаратов Киппа действием на  $\text{NH}_4\text{Cl}$  крепкой серной кислотой (стр. 44). Газ промывают и сушат концентрированной серной кислотой. Раствор поваренной соли наливают в подходящий по величине стакан, который охлаждают снаружи текучей холодной водой так, чтобы температура раствора сохранялась постоянной (той, при которой готовился насыщенный раствор). Подводить газ в раствор лучше всего при по-

мощи опрокинутой вниз воронки, шейку которой сгибают под прямым углом. Воронку погружают в раствор лишь на 2—3 мм ниже уровня жидкости<sup>1</sup>. Работу производят по возможности без перерыва, пока не закончится выделение кристаллов. Если же необходим длительный перерыв, раствор сливают в склянку с притертой пробкой, а выпавшую соль отсасывают.

Кристаллы отсасывают и промывают возможно малыми порциями чистой дымящей соляной кислоты. Затем переносят в фарфоровую, а еще лучше — платиновую чашку, которую нагревают на песчаной бане, от времени до времени перемешивая кристаллы. Нагревание можно вести до начинающегося красного каления. Выход 80—90%.

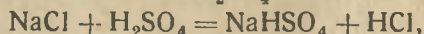
Хлористый натрий кристаллизуется в кубах, иногда в октаэдрах (в присутствии например следов борной кислоты, мочевины и др.).

#### б) Приготовление сплавленной поваренной соли.

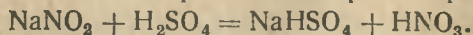
Сухую поваренную соль, нагревают в платиновой чашке до плавления (точка плавления около 800°); следует избегать однако сильного перегрева, так как хлористый натрий уже при температуре плавления начинает испаряться. Когда вся масса расплавится, нагрев прекращают и ставят чашку на холодную каменную плитку, прикрывая чашку сверху пластинкой жести. При затвердевании соль отскакивает от чашки. Чистая сплавленная поваренная соль при затвердевании дает гладкую поверхность и блестящий разлом, не совсем чистая — очень кристаллична и дает раковистый излом.

### 50. Кислый сернокислый натрий $\text{NaHSO}_4$ и $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

а) Безводная соль. Образуется как побочный продукт при получении хлороводорода из  $\text{NaCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



а также азотной кислоты из натронной селитры и серной кислоты:



И в том и другом случае для выделения  $\text{NaHSO}_4$  необходимо довести реакцию до конца, так чтобы в остатке после удаления газообразных продуктов не оставалось бы неразложившихся исходных солей. Поэтому остатки нагревают дальше с небольшим избытком концентрированной серной кислоты.

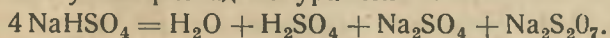
Под конец оставшуюся кислую соль осторожно расплавляют, все время помешивая массу, пока не прекратится вспенивание (наивысшая, допустимая температура 250°) и извлеченная из расплавленной массы капля тотчас не затвердеет. После этого жидкость выливают на холодную грифельную доску или в плавающую в холодной воде кварцевую чашку. Получается блестящая белая масса, которую разбивают затем на куски. Если полученный препарат содержит свободную серную кислоту, то его

<sup>1</sup> Сверху, во избежание попадания пыли, стакан прикрывают стеклянной пластинкой с просверленным по середине отверстием для шейки воронки или просто круглым листом фильтровальной бумаги.

измельчают в порошок и обрабатывают спиртом, который растворяет всю свободную кислоту и лишь очень немного соли.

б) Кристаллогидрат  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  получают растворением глауберовой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в разбавленной серной кислоте (из расчета на 30 г глауберовой соли 7 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 4,3 г  $\text{H}_2\text{O}$ ). Полученный раствор кислой соли ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{NaHSO}_4$ ) выпаривают (не доводя до кипения) на водяной бане до насыщения и затем или быстро охлаждают до обыкновенной температуры, или, наоборот, для получения больших кристаллов, дают медленно охладиться. При этом получают кристаллы  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Если этим методом хотят получить безводную соль, то первоначальный раствор испаряют и кристаллизуют при  $50^\circ$ .

С в о й с т в а. Безводный  $\text{NaHSO}_4$  образует прозрачные длинные столбики триклинической системы, мутнеющие на воздухе, но не гигроскопичные. Гидрат  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в больших бесцветных моноклинических кристаллах призматического вида, которые гигроскопичны и обезвоживаются при осторожном нагревании. Обе соли в разбавленных водных растворах разлагаются при нагревании на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При сухом прокаливании до температуры выше точки плавления безводной соли ( $315^\circ$ ) наступает распад по уравнению:

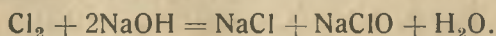


При красном калении пиросульфат разлагается дальше на  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{SO}_3$ .

## 51. Хлорноватисто-кислый натрий $\text{NaClO}$ .

Приготовление раствора хлорноватисто-кислого натрия.

$\text{NaClO}$  применяется главным образом в виде водного раствора. В охлаждаемый смесью льда и поваренной соли раствор едкого натра (1 вес. часть  $\text{NaOH}$  на 3 вес. части воды)<sup>1</sup> пропускают сильный ток хлора до тех пор, пока общий вес не увеличится на  $\frac{1}{6}$  первоначального. Во время работы температура смеси не должна подниматься выше  $10^\circ$ . Реакция идет по уравнению:



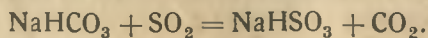
После окончания реакции раствор, если нужно, фильтруют и сохраняют в прохладном месте.

При более высокой концентрации или более высокой температуре  $\text{NaClO}$  переходит в  $\text{NaClO}_3$  — хлорноватокислый натрий по уравнению  $3 \text{NaClO} = 2 \text{NaCl} + \text{NaClO}_3$ .

## 52. Кислый сернисто-кислый натрий $\text{NaHSO}_3$ (бисульфит натрия).

Может быть приготовлен:

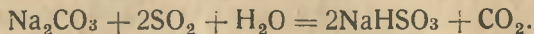
1. Из двууглекислого натрия и сернистого газа (сухим путем) по уравнению:



<sup>1</sup> По В а н и о эта смесь готовится таким образом: к 2 вес. частям раствора едкого натра (1:1) прибавляют 2 вес. части толченого льда.

Смесь из бикарбоната натрия и мелких осколков стекла (отсеянных на сите) загружают в сушильную колонку, нижняя часть которой наполнена стеклянной ватой, и пропускают через нее снизу совершенно сухой сернистый газ (приготовленный по №16). Когда прекратится выделение  $\text{CO}_2$  и через колонку начнет проходить непрореагировавший  $\text{SO}_2$ , реакцию можно считать законченной. Содержимое колонки высыпают на сито, которое не пропускает осколков стекла, и просеивают полученный бисульфит.

2. Из соды (или едкого натра) и сернистого газа (мокрым путем):



Готовят прозрачный насыщенный на холоду раствор безводной соды (или эквивалентный по количеству конц. раствор едкого натра) и пропускают через него сернистый газ до тех пор, пока не прекратится выделение  $\text{CO}_2$  и раствор не перестанет поглощать сернистый газ, а также не будет показывать ясно кислой реакции. Сернистый газ вводят в раствор по трубке, заканчивающейся воронкообразным расширением, которая лишь на немного погружена в жидкость. Во все время поглощения и особенно к концу реакции раствор держат при одной и той же температуре, охлаждая снаружи охлаждающей смесью. Для того чтобы раствор бисульфита не засосало в прибор, в котором получают газ, в случае уменьшения в нем давления, между абсорбционным аппаратом и промывалками вставляют пустую предохранительную склянку. Если на холоду во время работы выпадут кристаллы (главным образом  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ :  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{SO}_2 = \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), то после реакции раствор нагревают до  $80^\circ$  ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  при нагревании разлагается:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaHSO}_3$ ) и переводят кристаллы в раствор. Последний оставляют стоять и испаряться до кристаллизации или осаждают соль спиртом. Выход  $80—90\%$ .

С в о й с т в а.  $\text{NaHSO}_3$  образует непрозрачные кристаллы, которые на воздухе выделяют  $\text{SO}_2$ . Они менее растворимы, чем средняя соль, раствор имеет кислую реакцию.

### 53. Сернистокислый натрий $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (сульфит натрия).

Сернистокислый натрий можно приготовить двумя способами:

1. В  $35—50\%$ -ный раствор едкого натра пропускают сернистый газ до полной нейтрализации (проба на лакмус):



Раствор оставляют испаряться до кристаллизации в отсутствие воздуха, так как на воздухе  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  легко окисляется в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

2. Исходят из  $35—50\%$ -ного раствора едкого натра или насыщенного на холоду раствора кальцинированной соды и разделяют раствор на две части. Одну часть насыщают сернистым ангидридом до образования бисульфита (см. предыдущую работу), затем приливают к ней при помешивании вторую часть и оставляют кристаллизоваться. Если уже при работе выпадает мелкокристаллический осадок, то его нужно перевести в раствор, прибавляя теплой воды. Выход  $80—90\%$ .

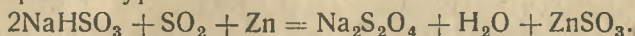
Маточный раствор от кристаллов в обоих случаях можно сконцентрировать и еще раз выкристаллизовать соль.

**С в о й с т в а.** Сернистокислый натрий кристаллизуется с 7 частями воды в виде прозрачных призм моноклинической системы, быстро мутнеющих на воздухе. Кристаллизационная вода вполне удаляется при 150°, при этом соль не плавится. Водный раствор гидролизован и имеет щелочную реакцию. При нагревании достаточно концентрированных растворов выпадает безводная соль. Соль окисляется на воздухе. Растворимость в воде: в 100 г воды растворяется

при	0°	20°	40°
	14,1	25, 8	49,7 г соли

#### 54. Гидросульфит натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Способ **Бернтсена и Бацлена**<sup>1</sup>. Основан на восстановлении цинком насыщенного сернистым газом раствора кислого сернистокислого натрия по уравнению:



Цинковую соль осаждают из раствора гашеной известью:



а из фильтрата насыщенным раствором поваренной соли высаливают гидросульфит натрия, который почти совершенно в нем не растворим. Все работы необходимо производить в отсутствии воздуха, так как и растворенный и влажный гидросульфит очень быстро окисляются.

Практически процесс осуществляется следующим образом: 25 г бисульфита натрия растворяется в таком количестве воды, чтобы получился 42—43%-ный раствор (40° Вё, уд. вес 1,38) и к полученному раствору прибавляют 54 г 5<sup>1</sup>/<sub>3</sub>%-ного раствора сернистой кислоты (4° Вё, уд. вес 1,0293) (или соответственно 2,88 г  $\text{SO}_2$  и 51,12 г воды). Смешение производят в склянке (по объему равной приблизительно объему смеси) с хорошо притертой пробкой. Затем прибавляют 4,2 г цинковой пыли, закрывают склянку и охлаждают так, чтобы температура не поднималась выше 30—40°. Смесь оставляют стоять около 2 час. в темноте и тем временем гасят 4,2 г окиси кальция 20 г воды. По истечении 2 час. к жидкости прибавляют гашеную известь, хорошо встряхивают и оставляют стоять еще 6 час. в темноте. После этого фильтруют при отсасывании в хорошо закрывающуюся склянку. Фильтрат насыщают поваренной солью, причем гидросульфит натрия выделяется в виде кристаллического осадка. Когда выпадение кристаллов кончится, их отфильтровывают без доступа воздуха (стр. 26) промывают сначала водным, а затем чистым ацетоном и сушат в вакууме при обыкновенной температуре. Ацетон предотвращает распад гидросульфита на тиосульфат и пиросульфит ( $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), но не растворяет его.

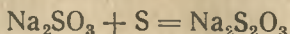
Согласно уравнению реакции образования гидросульфита, на 25 г бисульфита нужно взять 7,7 г  $\text{SO}_2$  и 7,9 г Zn; таким образом, практически процесс идет при большом избытке бисульфита. Точно так же необходимо брать избыток окиси кальция. Теоретический выход—25% от веса бисульфита, практически получают не более 12%.

<sup>1</sup> Berl. Ber., 33, 126 (1900); 38, 1057 (1905).

**С в о й с т в а.**  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образует нежные бесцветные иглы, превращающиеся при осушке в вакууме в белый порошок. Разлагается при нагревании. В воде очень хорошо растворим, при этом частью разлагается, частью окисляется. Нерастворим в спирте. Сухая соль значительно более прочна.

### 55. Серноватистокислый натрий $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (тиосульфат натрия).

Получение тиосульфата натрия (гипосульфита) основано на реакции окисления сульфита натрия серой по уравнению:



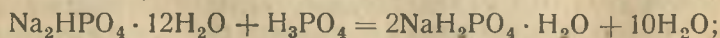
100 вес. частей сульфита натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) растворяют при нагревании в 200  $\text{см}^3$  воды и вводят в раствор 14 вес. частей черенковой серы, измельченной в тонкий порошок. Перед тем, как внести серу в раствор, рекомендуется сначала смочить ее спиртом, для того чтобы она лучше смачивалась раствором. Без этого она будет долгое время оставаться на поверхности, что затруднит взаимодействие ее с растворенным сульфитом.

Смесь нагревают до кипения и кипятят до тех пор, пока вся сера не растворится (кипятят с обратным холодильником). Затем фильтруют раствор от нерастворившегося остатка серы и концентрируют фильтрат до кристаллизации. Последнюю можно производить затем быстро (выпадение мелкокристаллической массы) или медленно (образование крупных кристаллов).

**С в о й с т в а.**  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  образует большие, бесцветные кристаллы моноклинической системы, которые при 45—50° плавятся в своей кристаллизационной воде и легко выветриваются на воздухе. Растворимость при 20°: на 100 г воды 170 г соли. Выше 100° разлагаются.

### 56. Однометаллический фосфорнокислый натрий $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (первичный фосфорнокислый натрий или кислый фосфорнокислый натрий).

По М и т ч е р л и х у к раствору двуметаллического фосфорнокислого натрия (обычный фосфат натрия)  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  прибавляют раствора фосфорной кислоты до тех пор, пока проба смеси не перестанет давать осадка с хлористым барием. Двуметаллическая соль переходит при этом в однометаллическую:



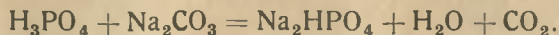
последняя не дает осадка с хлористым барием, так как  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  растворим в воде.

Полученный раствор концентрируют и кристаллизуют. Соль можно сушить только путем отсасывания и отжимания.

**С в о й с т в а.**  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  образует ромбические кристаллы. При 0° в 100 г воды растворяется 59,9 г соли, при 18°—84,6 г. Раствор имеет кислую реакцию. При смачивании кристаллов водой образуется порошок  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который при 100° переходит в безводную соль  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . При 200° образуется пирсфосфорная соль  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , при 244° — метафосфат  $\text{NaPO}_3$ .

**57. Двуметаллический фосфорнокислый натрий**  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (вторичный фосфат натрия или так называемый нейтральный фосфорнокислый натрий).

В лаборатории готовится путем нейтрализации фосфорной кислоты содой:



20%-ный раствор фосфорной кислоты нагревают на водяной бане в большой фарфоровой чашке и прибавляют затем такое количество раствора соды, чтобы полученный раствор давал слабощелочную реакцию. Жидкость, если нужно, фильтруют и концентрируют до кристаллизации. Полученные кристаллы отсасывают и сушат между листами фильтровальной бумаги при обыкновенной температуре.

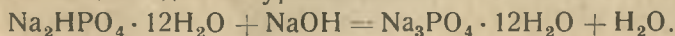
На 100 вес. частей 20%-ного раствора кислоты требуется примерно 60 вес. частей кристаллической соды, и образуется согласно теории 73 вес. частей фосфата.

**Свойства.** Бесцветные моноклинические кристаллы, быстро выветриваются на воздухе. Из растворов при температуре выше  $30^\circ$  кристаллизуется более бедный водой кристаллогидрат  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Водные растворы имеют слабощелочную реакцию. В 100 г воды растворяется  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$

при $0^\circ$	$10^\circ$	$20^\circ$	$30^\circ$
2,5	3,9	9,3	24,19 г.

**58. Трехметаллический фосфорнокислый натрий**  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (третичный фосфат натрия или так называемый основной фосфорнокислый натрий).

По Г р э м у готовят концентрированный раствор двуметаллического фосфорнокислого натрия и прибавляют к нему несколько менее теоретического (примерно на 10%) количества едкого натра (в концентрированном растворе). Реакция идет по уравнению:



Раствор концентрируется выпариванием, и при охлаждении его соль выкристаллизовывается. Маточный раствор содержит щелочь. Соль перекристаллизовывают из двойного количества (по весу) горячей воды. Отсасывают, отжимают и сушат при обыкновенной температуре между фильтровальной бумагой.

**Свойства.**  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  образует бесцветные призмы, обычно в виде игл. При  $15,5^\circ$  100 г воды растворяют 19,6 г соли, причем раствор почти нацело гидролизует на  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Углекислота воздуха превращает щелочь в углекислую соль. В сухом состоянии трехметаллическая соль устойчива, при  $73-77^\circ$  плавится в кристаллизационной воде, но полностью не обезвоживается даже при  $200^\circ$ .

**59. Кислый углекислый натрий**  $\text{NaHCO}_3$ .

**60. Углекислый натрий**  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и его гидраты.

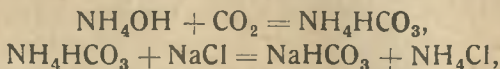
а) Аммиачный способ производства соды.

Аммиачный способ получения соды, введенный в технику С о л ь в е е м, основан на том, что из раствора, содержащего ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{HCO}_3^-$ ,

осаждается кислый углекислый натрий  $\text{NaHCO}_3$ , как наиболее трудно растворимая соль. В лаборатории этот метод осуществляется следующим образом.

100 г измельченной в порошок поваренной соли оставляют в соприкосновении с 300 г 10%-ного раствора аммиака до тех пор, пока вся соль не растворится. Раствор фильтруют и насыщают в закрытой колбе двуокисью углерода (предварительно промытой водой). Время, потребное для полного насыщения, — около 24 час.

Выделившийся кислый углекислый натрий по схеме;

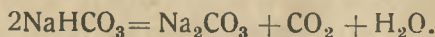


отсасывают и промывают небольшим количеством холодной воды.

**С в о й с т в а.**  $\text{NaHCO}_3$  образует моноклинические таблочки большую частью в виде сростков. Промышленные препараты представляют собой обычно тонкий белый порошок со слабощелочным вкусом. Совершенно чистый двууглекислый натрий не должен окрашивать фенолфталеина в розовый цвет. При  $15^\circ$  100 г воды растворяют около 9 г  $\text{NaHCO}_3$ . При нагревании частично разлагается на  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CO}_2$ , при длительном кипячении распад протекает нацело.

#### б) Получение кристаллического углекислого натрия.

Для получения кристаллического углекислого натрия выделенный по а) кислый углекислый натрий прокаливают в фарфоровой чашке до тех пор, пока не прекратится выделение двуокиси углерода:



Полученный таким образом углекислый натрий растворяют в пятикратном весовом количестве нагретой воды и кристаллизуют при обыкновенной температуре десятиводный гидрат:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  («кристаллическая сода»).

**С в о й с т в а.**  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  образует бесцветные моноклинические кристаллы, плавящиеся при  $34\text{—}34,5^\circ$  в кристаллизационной воде с частичным выделением более бедного водой кристаллогидрата, по обычному предположению  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (возможно также  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или  $3\text{H}_2\text{O}$ ). Кристаллическая сода быстро выветривается на воздухе, превращаясь при этом в мучнистую массу, отвечающую при обыкновенной температуре пентагидрату  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; при  $38^\circ$  или в эксикаторе при обыкновенной температуре — моногидрату  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В воде кристаллическая сода растворяется с охлаждением, ее кривая растворимости имеет максимум при  $34^\circ$ .

При кипячении растворов соды выпадает  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в кристаллах ромбической системы; тот же самый гидрат при кристаллизации насыщенных растворов выше  $34^\circ$  выпадает в виде четырехсторонних ромбических табличек. Если хотят выделить эти кристаллы, необходимо, слив с них горячий маточный раствор, тотчас же промыть кристаллы горячим спир-

том, для удаления маточного раствора, так как в соприкосновении с последним кристаллы моногидрата ниже 39° переходят снова в устойчивый в этих условиях декагидрат.

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  не плавится в кристаллизационной воде и выше 47° начинает терять воду.

### в) Получение безводного углекислого натрия.

Безводный углекислый натрий, называемый кальцинированной содой, получается при прокаливании соды до постоянного веса. Эту работу лучше всего производить в платиновой чашке, нагревая последнюю на голом огне, не доводя однако массу до плавления. Кальцинированная сода представляет собой белый порошок, растворяющийся в воде с разогреванием (тепло гидратации) и плавящийся около 850°; при этом частично выделяется  $\text{CO}_2$ .

Все виды соды дают в растворе сильно щелочную реакцию и взаимодействуют со стеклом (особенно при нагревании концентрированных растворов), а при плавлении — также и с фарфором.

### г) Очистка продажной соды.

Обычная продажная сода может содержать весьма большое количество примесей, причем сода, полученная по способу Леблана, значительно более загрязнена, чем аммиачная. Прежде всего она может содержать нерастворимые примеси, от которых освобождаются растворением и последующим фильтрованием. В состав растворимых примесей могут входить: хлористый и сернокислый натрий, реже — силикаты, нитраты, фосфаты и мышьяковистокислые соли, часто также свободная щелочь. Из солей других металлов: соли калия, аммония, кальция, магния, железа и др.

Для освобождения от сульфата и хлорида соду несколько раз перекристаллизовывают. Как правило, она освобождается при этом и от других примесей, кроме железа, которое этим путем нацело не может быть удалено.

По Стасу (Stas) перекристаллизованную соду для удаления железа сначала кальцинируют и затем кипятят с таким количеством воды, чтобы некоторая часть соды оставалась нерастворенной. Раствор сливают и снова пробуют на железо (при пропускании сероводорода проба жидкости не должна больше окрашиваться в зеленый цвет). Если железо все же присутствует, то снова повторяют все операции (выпаривают, прокаливают и т. д.).

Если в исходном препарате был силикат, то раствор не кристаллизуют, а выпаривают досуха с кусками углекислого аммония сначала на водяной, а затем на песчаной бане. Сухой остаток затем растворяют, отфильтровывают от кремневой кислоты и проделывают затем все вышеописанные операции.

Чистую соду кальцинируют или кристаллизуют.

## Калий.

## 61. а) Калий в атмосфере азота.

Работа ведется в совершенно таких же условиях, как и при приготовлении натрия (стр. 82). В данном случае необходимо лишь иметь в виду более низкую точку плавления калия, благодаря чему можно не пользоваться воздушной нагревательной муфтой, а производить нагрев на голом огне обыкновенной газовой горелки.

Калий обладает серебристо-белым цветом с голубоватым оттенком и плавится при  $62,1—62,5^\circ$ . Он кипит от  $667—758^\circ$ , образуя пары оливково-зеленого цвета. Пары калия мгновенно реагируют со стеклом, выделяя аморфный кремний. Затвердевший калий часто обнаруживает зернистую кристаллическую структуру, однако получение хорошо образованных кристаллов гораздо труднее, чем при Na; кристаллы калия образуют октаэдры тетрагональной системы с притупленными гранями. При нагревании на воздухе калий загорается, давая фиолетово-белое пламя. Он бурно разлагает воду и при этом воспламеняется.

## б) Сплавы K + Na.

Для приготовления сплава K+Na того или другого состава сначала по возможности быстро производят приблизительное отвешивание свеженарезанных кусочков того и другого металла, лучше всего—под керосином. После этого кусочки тщательно освобождают от керосина, вводят попеременно в трубку для запаивания, в ее верхнюю часть, находящуюся над оттянутым сужением, перед которым укрепляют сито с проволочной сеткой (см. Na, стр. 82). После наполнения трубки последнюю запаивают и укрепляют в горизонтальном положении. Осторожным нагреванием расплавляют металлы, которые начинают быстро поглощать кислород, оставшийся в трубке. Оставляют трубку лежать таким образом несколько дней, от времени до времени осторожным вращением трубки обнажая зеркало металла до тех пор, пока оно не перестанет мутнеть. После этого трубку осторожно наклоняют и сливают сплав через сито в нижнюю часть трубки, которую затем отпаивают в перетянутом месте.

Сплавы K + Na<sup>1</sup> с содержанием от 29—91% калия остаются жидкими вплоть до  $0^\circ$  и обнаруживают при обыкновенной температуре сходство с ртутью: они также серебристо-белы, как и ртуть, и не смачивают стекла. На воздухе быстро окисляются, а иногда самовозгораются. Наиболее применимы сплавы с отношением K:2 Na (46% K) и K:Na (63% K). С увеличением содержания Na возрастает и точка кипения; сплавы с содержанием Na выше 75% хрупки и кристалличны. По Курнакову<sup>2</sup> для сплавов K и Na характерны две стехиометрических точки:  $K_2Na$  и  $K_2Na_3$ . Весьма удобны в качестве обезвоживающего средства для органических растворителей.

<sup>1</sup> Hoogendijk u. Bleiswijk, Zeit. f. anorg. Chemie, 74, 152 (1912).

<sup>2</sup> Kurnakow u. Puschin, Zeit. f. anorg. Ch., 30, 111 (1902).

## 62. Хлористый калий KCl.

Очистка продажного хлористого калия.

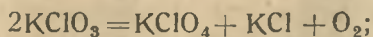
Хлористый калий в качестве примесей содержит часто серноокислый калий, NaCl, соли магния, железа, алюминия, кремневую кислоту. Так как KCl подобно хлористому натрию почти совершенно нерастворим в концентрированной соляной кислоте, то очистка его может быть произведена по совершенно аналогичному методу, как и поваренной соли: осаждением насыщенного раствора газообразным хлороводородом (по этому методу однако может остаться NaCl) (см. Na, стр. 84).

Применим также способ Бендера: 500 г продажного KCl растирают в 3-литровой ступке с 1,5 л холодной воды и фильтруют затем через складчатый фильтр в 3-литровый фарфоровый стакан или чашку. Прозрачный фильтрат осаждают затем известковым молоком, приготовленным из 5 г гидрооксида кальция, и раствором 12 г чистого BaCl<sub>2</sub>. Перемешивают тщательно и дают осесть. Прозрачную над выпавшим осадком жидкость пробуют затем на полноту осаждения раствором хлористого бария. Если полнота осаждения достигнута, смесь фильтруют через гладкий фильтр в стакан и прибавляют к фильтрату 15 г чистого поташа, перемешивают, дают осесть и фильтруют в чашку. Фильтрат нагревают до кипения, нейтрализуют разбавленной соляной кислотой до слабокислой реакции и концентрируют на голом огне до объема в 0,5 л. При этом происходит осаждение чистого KCl. После охлаждения фильтруют, кристаллы отсасывают и переносят в фарфоровую чашку, которую затем нагревают на песчаной бане, помешивая препарат до тех пор, пока он не высохнет. При способе Бендера могут остаться следы солей железа, кремневой кислоты.

**С в о й с т в а.** KCl кристаллизуется в бесцветных или белых кубиках. В воде растворяется легко, в спирте — трудно. Температура плавления 770,3°. Из расплавленного состояния застывает при охлаждении в бесцветную стекловидную, иногда кристаллическую массу. При высокой температуре менее летуч, чем NaCl.

## 63. Хлорнокислый калий KClO<sub>4</sub>.

1. Один из методов получения KClO<sub>4</sub> основан на реакции разложения хлорноватокислого калия при его плавлении (360—370°) согласно уравнению:

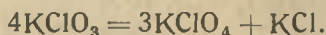


при этом хлористый калий и хлорнокислый калий выделяются из расплавленной массы. Хотя точка плавления KClO<sub>4</sub> — 610°, выделять кислород он начинает уже при 410°. Растворимость KCl и KClO<sub>4</sub> в воде очень различна, так что обе соли могут быть отделены затем друг от друга путем перекристаллизации (100 г воды растворяют при 15° 33,4 г KCl и 1,13 г KClO<sub>4</sub>, при 100° 56,6 г KCl и 19,84 г KClO<sub>4</sub>).

Реакцию проводят следующим образом: берут около 50—80 г бертолетовой соли и загружают в шамотовый тигель так, чтобы он был наполнен лишь наполовину. Нагрев ведут на газовом пламени сначала медленно, затем, увеличивая пламя, быстро поднимают температуру до

плавления. Если масса слишком вспучивается, уменьшают нагрев. После 30—35 мин. масса опускается, загустевает и покрывается коркой. Когда прекратится выделение кислорода, нагрев прекращают и охлаждают тигель. Затем вынимают массу из тигля и растирают в порошок. Приготовив 150 г такого порошка, его кипятят с трехкратным количеством воды, пока он не перестанет растворяться, и фильтруют горячим. Фильтрат подвергают быстрой кристаллизации и отсасывают полученный кристаллический осадок, промывая на фильтре двукратно небольшим количеством холодной воды, и испытывают на чистоту. Чистый  $\text{KClO}_4$  при действии концентрированной соляной кислоты не должен окрашиваться в желтый цвет (в крайнем случае лишь в очень слабо желтый) и давать осадка с  $\text{AgNO}_3$  в растворе, подкисленном азотной кислотой. Сушат  $\text{KClO}_4$  в сушильном шкафу.

2. По Г. и В. Бильц реакцию разложения бертолетовой соли проводят так, чтобы не происходило выделения кислорода, т. е. по уравнению:



50 г хлорноватокислого калия нагревают в фарфоровом тигле (наполнение до половины) на бунзеновской горелке до тех пор, пока не начнется плавление, и, не повышая температуры, держат ее постоянной около 15 мин., при этом масса застывает без заметного выделения кислорода. Дают охладиться и наливают сверху 50 г воды. После долгого стояния масса распадается. Фильтруют, отсасывают и кристаллизуют из 200  $\text{cm}^3$  воды. Выход около 30 г. Проверка на чистоту и сухость, как в 1).

**С в о й с т в а.**  $\text{KClO}_4$  кристаллизуется в прозрачных кристаллах ромбической системы. Плавится при  $610^\circ$ . Вполне нейтрален и имеет в растворе охлаждающий вкус. В воде растворим: при  $15^\circ$  1 : 65 при  $100^\circ$ —1 : 5,5. Нерастворим в спирте, в отличие от  $\text{NaClO}_4$ .

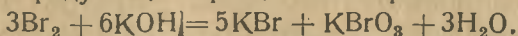
#### 64. Бромистый калий $\text{KBr}$ .

Может быть выделен из маточного раствора и фильтрата из-под бромноватокислого калия, полученного насыщением калийной щелочи бромной водой (см. бромноватокислый калий). Обе жидкости сливают вместе, выпаривают до полутвердой консистенции и полученную массу тщательно смешивают с истолченным в порошок и просеянным через проволочное сито древесным углем (из расчета на 80 г затраченного первоначально брома—5 г угля) и окончательно высушивают. Затем смесь переносят в большой фарфоровый тигель и прокаливают в течение часа, причем, чтобы избежать потери тепла, тигель окружают асбестовой трубкой. При этом  $\text{KBrO}_3$  переходит в  $\text{KBr}$ :  $2\text{KBrO}_3 + 3\text{C} \rightarrow \text{KBr} + 3\text{CO}_2$ . Полученную спекшуюся массу выщелачивают горячей водой, остаток еще раз промывают водой и, присоединив промывные воды к фильтрату выпаривают последний до кристаллизации.

**С в о й с т в а.**  $\text{KBr}$  кристаллизуется в бесцветных блестящих кристаллах кубовидной формы. Чистая соль на воздухе постоянна. Растворяется в воде при  $15^\circ$  в отношении 1 : 1,7, в спирте—1 : 200. Чистая соль при подкислении водного раствора не дает желтого окрашивания (выделение брома).

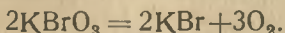
65. Бромноватоокислый калий  $\text{KBrO}_3$ .

Получается наряду с  $\text{KBr}$  при действии брома на щелочь:



По Бильцу 80 г чистого брома приливают по каплям к охлаждаемому снаружи холодной текучей водой раствору 62 г едкого кали в 62  $\text{см}^3$  воды. Раствор тотчас же разогревается и окрашивается в желтый цвет, не исчезающий при дальнейшем стоянии; через некоторое время выделяется осадок бромата в виде мелкого кристаллического порошка. После полного охлаждения осадок отсасывают и затем перекристаллизовывают из 130  $\text{см}^3$  кипящей воды. Маточный раствор этих кристаллов вместе с первым фильтратом идет далее на переработку в  $\text{KBr}$  (см. выше).

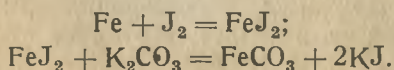
С в о й с т в а.  $\text{KBrO}_3$  образует бесцветные кристаллы, не изменяющиеся при нагревании вплоть до  $180^\circ$ . При плавлении разлагается на кислород и бромистый калий:



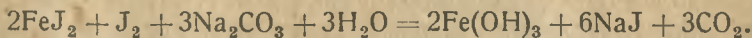
100 г воды растворяют при  $0^\circ$  3,11 г, при  $100^\circ$ —49,76 г  $\text{KBr}$ . Водный раствор чистого бромоватокислого калия (в отсутствие  $\text{KBr}$ ) не выделяет брома при подкислении.

66. Иодистый калий  $\text{KJ}$ .

Как иодистый, так и иодноватоокислый калий могут быть получены тем же самым методом, как и  $\text{KBr}$  и  $\text{KBrO}_3$ . Можно однако идти иным путем и получить  $\text{KJ}$  обменным разложением углекислого калия с иодистым железом, приготовленным синтетически из элементов:



По способу Бильца смешивают в эрленмейеровской колбе емкостью в 250  $\text{см}^3$  7—8 г железных стружек с 50  $\text{см}^3$  воды и при постоянном взбалтывании прибавляют к смеси по частям 25 г иода. Затем смесь немного подогревают, пока не прореагирует весь иод и раствор не окрасится от образовавшегося иодистого железа в яркожелтый цвет. Жидкость сливают затем с избытка железа, снова нагревают с 5 г иода, пока последний не растворится, и вливают затем для осаждения в выпарительную чашку с кипящим раствором 17 г углекислого калия в 50  $\text{см}^3$  воды. Благодаря вторичной прибавке иода, окисляющего двухвалентное железо в трехвалентное, железо выпадает не в виде углекислой закиси железа, а в виде гидрата окиси<sup>1</sup>, который фильтруется гораздо легче чем углекислое:

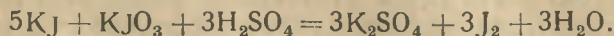


Вначале довольно густая смесь становится затем легко подвижной жидкостью, а гидроокись железа осаждается. Отфильтровывают немного жидкости, чтобы убедиться в полноте осаждения железа: фильтрат должен быть совершенно бесцветным и не давать реакции на железо,

<sup>1</sup> Углекислая соль трехвалентного железа легко гидролизует.

в противном случае к кипящему раствору прибавляют еще немного углекислого калия. После этого всю жидкость отфильтровывают, концентрируют, снова фильтруют и выпаривают затем до начинающейся кристаллизации. Раствор оставляют стоять для медленной кристаллизации в теплом месте (70—80°). Затем охлаждают и выделившиеся кристаллы отсасывают и промывают небольшим количеством ледяной воды. Промывные воды и маточный раствор концентрируют еще раз для дальнейшего выделения кристаллов. Выход 20—25 г.

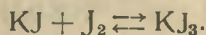
При подкислении водного раствора иодистого калия не должен выделяться иод, что указывает всегда на загрязнение иодноватокислым калием:



**Свойства.** КJ образует твердые прозрачные, иногда белые кубические кристаллы, устойчивые в не очень влажном воздухе. Плавится почти при красном калении, застывая при охлаждении в перламутровую блестящую кристаллическую массу. Сильно растворим в воде. В 100 г воды растворяется при 0°—126,1 г при 21°—143,3 г, при 110°—216 г. Раствор КJ хорошо растворяет иод с образованием комплексного соединения  $\text{KJ}_3$  с ионом  $[\text{J}_3]^-$ .

### 67. Трехиодистый калий $\text{KJ}_3$ .

Получается прямым присоединением молекулы  $\text{J}_2$  к КJ:

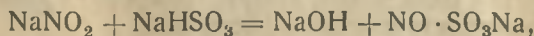


По Уэльсу и Уилеру к горячему насыщенному раствору прибавляют рассчитанное количество иода и полученный раствор охлаждают до 0°.

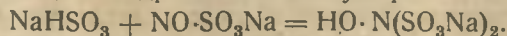
**Свойства.**  $\text{KJ}_3$  образует темносиние, почти черные длинные призмы, которые в высшей степени гигроскопичны.

### 68. Гидроксиламиндисульфоновокислый калий $(\text{HO})\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

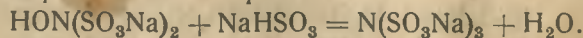
Получается из свежеприготовленной соответствующей соли натрия при обменном разложении последней с КСl. Гидроксиламиндисульфоновокислый натрий образуется в результате взаимодействия азотистокислого натрия с кислым сернистокислым натрием, причем в качестве первоначального продукта получается натриевая соль нитрозосульфоновой кислоты:



которая тотчас же присоединяет вторую молекулу кислого сернистокислого натрия и дает гидроксиламиндисульфоновокислый натрий:



Наряду с гидроксиламиндисульфоновокислым натрием обычно образуется также нитрилсульфоновокислый натрий:

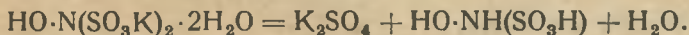


По Рашигу<sup>1</sup>: 69 г нитрита натрия измельчают в тонкий порошок

<sup>1</sup> Апп., 241, 183 (1847).

(или растворяют в возможно малом количестве воды) и вносят в колбу, в которую затем прибавляют довольно значительное количество чистого льда и медленно приливают при постоянном помешивании раствора бисульфита натрия в количестве, рассчитанном по вышеприведенному уравнению. К концу реакции в колбе должно оставаться еще некоторое количество льда. (Если не остается, добавляют еще несколько льдинок). После этого к смеси прибавляют насыщенного на холоду раствора 150 г KCl и оставляют жидкость кристаллизоваться. В течение 24 часов выделяется примерно половинное по расчету количество гидроксиламиндисульфоновоокислого калия в виде твердых компактных кристаллов, которые довольно легко путем отмучивания отделяются от выпавших в небольшом количестве нежных игольчатых кристаллов нитрилсульфоната. Соль очищают перекристаллизацией из горячей воды, к которой прибавляют немного едкого калия или аммиака.

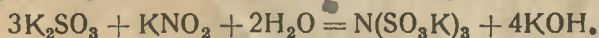
**С в о й с т в а.** Гидроксиламиндисульфонат калия кристаллизуется с двумя частицами воды в виде красивых блестящих игол. В воде трудно растворим, значительно легче в разбавленном едком кали. Склонен к образованию пересыщенных растворов. Через несколько дней соль распадается и образует кислую смесь из гидроксиламинмоносульфоновой кислоты и серноокислого натра



### 69. Нитрилсульфоновоокислый калий $\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

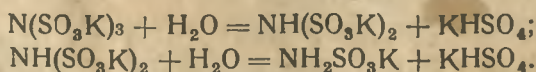
Образуется в результате последовательного ряда реакций между нитритом и сульфитом (см. пред. работу).

Суммарный процесс может быть выражен уравнением:



По методу К л а у с а и К о х а <sup>1</sup> раствор 100 г едкого натра в 200—250 см<sup>3</sup> воды нейтрализуют газообразным сернистым ангидридом и смешивают полученную нейтральную жидкость с раствором 25 г азотисто-кислого калия в 100 см<sup>3</sup> воды. Соль выпадает уже через 2—3 минуты, причем осадок настолько велик, что вся жидкость застывает в кристаллическую массу. Оставляют стоять в течение часа и снова растворяют затем всю массу в ее собственном маточном растворе, нагревая на водяной бане (прибавляя обычно 2—5 см<sup>3</sup> воды). Полученному прозрачному раствору дают медленно охладиться. Нитрилсульфонат калия выделяется при этом в прекрасных игольчатых кристаллах.

**С в о й с т в а.** Соль долго не сохраняется и в течение месяца превращается в бисульфат и имидосульфоновоокислый калий. В холодной воде трудно растворима. В кипящей воде гидролизует с образованием амидосульфоновоокислого калия; при кратковременном кипячении образуется имидо-соль:



<sup>1</sup> Ann. 252, 336, 1868.

## 70. Имидосульфоновокислый калий $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ .

По методу Рашига нитрилсульфоновокислый калий слегка смачивают для ускорения гидролиза очень разбавленной серной кислотой (см. выше) и дают стоять один день. Затем кристаллическую массу промывают ледяной водой и кристаллизуют образовавшийся в результате гидролиза имидосульфоновокислый калий из слабоаммиачного раствора.

**С в о й с т в а.**  $\text{HN}(\text{SO}_3\text{K})_2$  кристаллизуется в блестящих табличках или сростках. Трудно растворим в холодной воде. В кипящей воде гидролитически расщепляется сначала на амидосульфоновокислый калий, а при длительном кипячении, особенно в присутствии свободных кислот, — на сернистую кислоту, сернокислый аммоний и сернокислый калий. В твердом состоянии устойчив.

### Магний.

## 71. Кристаллический хлористый магний $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

1. Из химически-чистых продуктов. Если окись или гидроокись магния растворить при нагревании в небольшом избытке соляной кислоты и дать концентрированному раствору охладиться при обыкновенной температуре, то выпадают кристаллы шестиводного гидрата хлористого магния  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При более низких температурах образуются более богатые водой гидраты  $8\text{H}_2\text{O}$ ,  $12\text{H}_2\text{O}$ .

2. Из технических продуктов. Если исходные вещества были недостаточно чисты, то для приготовления чистого хлористого магния поступают следующим образом: обрабатывают исходные продукты недостаточным для полного растворения количеством соляной кислоты, прибавляют хлорной воды и дают стоять полчаса. При этом содержащиеся в качестве примеси соли закиси железа переходят в окисные. Затем прибавляют некоторый избыток окиси магния для осаждения солей алюминия, железа и других тяжелых металлов (но не щелочных или щелочноземельных) и нагревают впродолжение четверти часа. Полнота осаждения контролируется тем, что отфильтрованная проба не должна давать с  $\text{KCNS}$  розового окрашивания. После этого отфильтровывают осадок, выпаривают фильтрат при температуре не выше  $100^\circ$  (во избежание гидролиза) и кристаллизуют раствор в эксикаторе над серной кислотой.

**С в о й с т в а.**  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  образует длинные призматические кристаллы моноклинической системы и имеет горький вкус. Кристаллы очень гигроскопичны и расплываются на воздухе. При нагревании выше  $106^\circ$  начинают выделять хлороводород, плавятся при  $119^\circ$ , причем наступает гидролиз:  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} + 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl} = \text{Mg}_2\text{OCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Хорошо растворим в воде и спирте. Насыщенный раствор содержит на 100 молей воды

при $0^\circ$	$15^\circ$	$25^\circ$	$60^\circ$	$116^\circ$	$186^\circ$
9,85	10,16	10,93	12,09	16,2	24,4

моля  $\text{MgCl}_2$ .

## 72. Безводный хлористый магний $MgCl_2$ .

Обезводить кристаллогидрат  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  путем нагревания в вакууме так, чтобы он при этом благодаря гидролизу не перешел в оксихлорид  $Mg_2OCl_2$  (см. выше), в высшей степени трудно. Поэтому для получения  $MgCl_2$  в качестве исходного продукта лучше брать двойную аммониевомагневию соль  $MgCl_2 \cdot NH_4Cl \cdot 6H_2O$ . При осторожном нагревании последней сначала удаляется вода, затем нашатырь, а  $MgCl_2$  остается. Нет необходимости исходить из готовой твердой соли, но, растворив эквивалентные количества хлористого аммония и хлористого магния в воде, выпарить затем раствор досуха на водяной бане. Остаток от выпаривания измельчают и нагревают на песчаной бане, не давая температуре подниматься выше температуры испарения нашатыря. От времени до времени разбивают горячий остаток в горячей ступке и повторяют операцию до тех пор, пока проба при нагревании в пробирке не будет более выделять влаги. Затем переносят еще неостывшую массу в платиновый тигель с крышкой и нагревают в газовой (Гемпеля) или электрической печи, пока не прекратится выделение паров нашатыря. Затем тигель охлаждают несколько ниже красного каления и вводят новую порцию обезвоженной массы. Такую операцию повторяют до тех пор, пока весь тигель не будет наполнен. Жидкую расплавленную массу можно или прямо вылить на холодную пластинку, или остудить в тигле, откуда застывшая масса может быть легко вынута. Ее вынимают еще теплой и тотчас же переносят в хорошо закрывающуюся банку или запаивают в пробирку.

**С в о й с т в а.**  $MgCl_2$  представляет собой белую просвечивающую кристаллическую массу из блестящих, сгибающихся шелковистых листочков. Она должна без остатка и без мути растворяться в воде, причем наступает сильное разогревание (тепло гидратации). При нагревании с водой от  $350^\circ$ — $505^\circ$  дает  $Mg(OH)Cl$  ( $MgCl_2 + H_2O = Mg(OH)Cl + HCl$ ), свыше  $505^\circ$  —  $MgO$  ( $MgCl_2 + H_2O \rightarrow MgO + 2HCl$ ). При нагревании на воздухе переходит в основную соль. В токе водорода  $MgCl_2$  можно перегнать без разложения.

## 73. Двойная соль хлористых магния и калия (карналлит). $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ .

В насыщенном растворе хлористого магния (см. растворимость  $MgCl_2$ , стр. 99) растворяют  $\frac{1}{3}$  рассчитанного согласно формуле количества  $KCl$  и испаряют раствор в эксикаторе над серной кислотой. Выпадают бесцветные прозрачные кристаллы ромбической системы (но гексагонального вида). Кристаллы расплываются на воздухе, поэтому отсасывать и отжимать их надо очень быстро и тотчас же переносить в герметически закрывающуюся банку или запаивать в пробирку.

**С в о й с т в а.** Карналлит не может быть перекристаллизован из чистой воды, так как при растворении в ней он разлагается на свои компоненты: легкорастворимый  $MgCl_2$  и сравнительно трудно растворимый  $KCl$ , и при выпаривании раствора выделяется уже не карналлит, а хлористый калий.

По исследованиям вант-Гоффа область выделения карналлита из растворов хлористых солей магния и калия ограничена

пределами температур, лежащими между  $-12^{\circ}$  и  $+167,5^{\circ}$ . Ниже  $-12^{\circ}$  образуется  $MgCl_2 \cdot 8H_2O$ ,  $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ , и  $KCl$ , выше  $+167,5^{\circ}$  —  $KCl$ ,  $MgCl_2 \cdot 4H_2O$  и  $MgCl_2 \cdot 2H_2O$ . В этом интервале температур чистый карналлит выделяется однако лишь при строго определенных соотношениях концентраций обоих компонентов для каждой температуры.

При  $25^{\circ}$  эти соотношения лежат внутри очень узких пределов: из растворов, содержащих:

100 молей  $H_2O$ , 10,5 молей  $MgCl_2$  и 0,2 моля  $KCl$  выделяется  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  
 100 »  $H_2O$ , 9,9 »  $MgCl_2$  и 0,2 »  $KCl$  »  $KCl$ .

При  $100^{\circ}$  соотношения более благоприятны и карналлит можно выделить из растворов, содержащих от 10,8 до 14,2 молей  $MgCl_2$  на 0,4 моля  $KCl$  и 100 молей  $H_2O$ .

Отсюда вытекают, как метод приготовления, так и метод перекристаллизации карналлита. В технике минерал карналлит перекристаллизовывают из 22% раствора  $MgCl_2$ .

#### 74. Серноокислый магний $MgSO_4$ и его гидраты. }

Получают взаимодействием окиси магния или углекислого магния с разбавленной серной кислотой, причем  $MgO$  (или  $MgCO_3$ ) берут в небольшом избытке так, чтобы часть осталась нерастворенной. Отфильтровывают, слегка подкисляют слабой серной кислотой и дают кристаллизоваться. В зависимости от температуры, при которой ведут кристаллизацию, выделяются кристаллогидраты с различным содержанием воды. Известны гидраты с 7, 6, 5, 4, 2 и 1 частицей воды<sup>1</sup>.

С в о й с т в а.  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (так назыв. горькая соль) кристаллизуется из насыщенного раствора при температурах ниже  $25^{\circ}$  в виде ромбических кристаллов (изоморфных с  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) призматического вида. На воздухе довольно прочна и выветривается очень медленно. Имеет нормальную растворимость в воде, в 100 г растворяются

при $0^{\circ}$	$15^{\circ}$	$25^{\circ}$	$40^{\circ}$	$50^{\circ}$
29,3	33,8	38,5	48,0	52,7 г соли

$MgSO_4 \cdot 6H_2O$  кристаллизуется из насыщенного раствора в интервале температур от  $30^{\circ}$ — $50^{\circ}$  в виде прозрачных столбиков или игл моноклинической системы, быстро мутнеющих на воздухе.

$MgSO_4 \cdot H_2O$  (минерал кизерит) образуется при сухом прокаливании семиводной соли до постоянного веса при  $132^{\circ}$ . Сначала происходит плавление гептагидрата в кристаллизационной воде, после чего соль начинает быстро терять воду. Белый порошок, во влажном воздухе притягивающий воду. В воде трудно растворим.

$MgSO_4$  образуется из  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  или других кристаллогидратов при нагревании их до постоянного веса при  $238^{\circ}$ . Белый порошок, медленно притягивающий влагу на воздухе. При дальнейшем нагревании до  $450^{\circ}$  остается без изменения, выше  $450^{\circ}$  начинает переходить, теряя  $SO_3$ , в основную соль ( $2MgSO_4 = SO_3 + MgO \cdot MgSO_4$ ), при  $1160^{\circ}$  распадается на  $MgO + SO_3$ .

<sup>1</sup> См. Landolt, Phys.-Chem. Tabellen.

### 75. Двойная серноокислая соль магния и калия (аммония) $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 6H_2O$ .

Серноокислый магний, как и все вообще серноокислые соли двувалентных металлов, образующие кристаллогидраты с 7 или 5 частицами воды (так называемые купоросы), дает с серноокислыми щелочами изоморфно кристаллизующиеся двойные соли, общая формула которых  $M^I M^{II} (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

Условия кристаллизации этих двойных солей не ограничены столь узкими пределами (концентрации и температуры), как например у карналлита (стр. 100), и поэтому они могут быть выкристаллизованы из раствора смеси эквивалентных количеств обоих компонентов в большом интервале температур. Особенно хорошо выделяются те из них, растворимость которых значительно ниже их составных частей; они выпадают почти тотчас же после смешения насыщенных растворов компонентов и могут быть перекристаллизованы. Такова двойная соль:

$NH_4SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$  или  $[Mg(OH_2)_6(SO_4NH_4)_2]$  (см. комплексные соединения). Получают ее следующим образом: готовят насыщенные растворы из эквимольных количеств серноокислого аммония и горькой соли, растворы смешивают, при этом тотчас же выпадает двойная соль (при  $15^\circ$  теоретически 74,2% общего количества). Из маточного раствора после упаривания можно выделить последующую порцию. Перекристаллизацией можно получить очень красивые кристаллы в виде коротких призм или толстых табличек моноклинической системы. Выше  $100^\circ$  они начинают терять воду и при  $132^\circ$  становятся безводными.

Растворимость в воде: при  $15^\circ$  на 100 г воды — 15,70 г двойной соли, в то время как растворимость  $(NH_4)_2SO_4$  — 73,17 г, а  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  — 104,08 г.

$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$  (встречается в стассфуртских залежах в виде минерала шёнита). Эта соль значительно более растворима, чем аммонийная, и не выпадает при смешении насыщенных растворов компонентов. Поэтому сначала готовят насыщенный при  $100^\circ$  раствор  $K_2SO_4$ , в котором затем растворяют эквивалентное количество горькой соли и охлаждают смесь до  $15^\circ$ . Выделяется около половины образовавшейся двойной соли. При  $15^\circ$  в 100 г воды растворяется двойной соли 22,3 г,  $K_2SO_4$  — 10,3 г и  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  — 104,08 г;

Искусственный шёнит кристаллизуется в кристаллах, изоморфных с  $(NH_4)_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ , и так же как и последний, начинает терять воду при  $100^\circ$ ; вполне обезвоживается при  $132^\circ$ . При кристаллизации раствора при  $100^\circ$  получается соль состава  $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O$ .

### 76. Нитрид магния $Mg_3N_2$ <sup>1</sup> (из элементов).

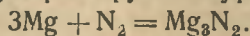
Небольшой железный тигель вышиной в 3—5 см и 5 см верхнего диаметра наполняют до  $\frac{2}{3}$  объема 8—9 г магниевых порошка и обмазывают крышку тигля небольшим количеством влажной асбестовой массы. В середине крышки тигля делают предварительно небольшое отверстие,

<sup>1</sup> W. Erdmann u. L. Moeser, Ber., 34,393 (1901).

которое также замазывают асбестом. После просушки пробивают это отверстие тонкой иглой. Тигель вместе с содержимым просушивают в паровом сушильном шкафу.

Для опыта тигель вставляют в отверстие большого асбестового картона так, чтобы он значительно большей своей частью находился под картоном, и нагревают его паяльным пламенем, направленным сбоку. При такой установке газы пламени будут отклоняться в сторону от крышки тигля. От времени до времени асбестовую пластинку поворачивают вместе с тиглем так, чтобы все стороны его обогрелись равномерно. Продолжительность нагрева 30 мин.

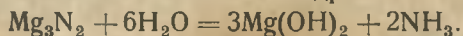
При взаимодействии магния с воздухом, поступающим через отверстие в крышке, первые слои его поглощают сразу почти весь кислород (с образованием  $MgO$ ), и таким образом к нижележащим слоям проходит лишь азот, с которым  $Mg$  и реагирует по уравнению:



После охлаждения снимают крышку и верхний белый слой окиси магния. Под ним лежит желто-зеленый, почти чистый азотистый магний, выход которого может дойти до 80%.

При недостаточном долгом прокаливании в массе нитрида находят более темные места, указывающие на присутствие непрореагировавшего металлического магния.

**С в о й с т в а.**  $Mg_3N_2$  образует легкую пористую светложелтую массу с зеленоватым оттенком. На влажном воздухе и при растворении в воде разлагается с образованием аммиака и гидроокиси магния:

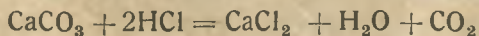


### Кальций.

#### 77. Хлористый кальций $CaCl_2$ <sup>1</sup> и его гидраты.

а) Кристаллический хлористый кальций. В качестве исходного продукта берут углекислый кальций (лучше всего в виде кусочков хорошего белого мрамора), который не должен содержать стронция, бария и магния, так как при последующем ходе работы последние или совсем не отделимы ( $Ba, Sr$ ), или отделимы лишь отчасти ( $Mg$ ).

100 г мрамора обрабатывают 500 г 12,5%-ной соляной кислоты, сначала при обыкновенной температуре, затем при нагревании и наконец при кипячении. Когда прекратится выделение углекислого газа, согласно уравнению



и твердый остаток перестанет растворяться, дают отстояться, сливают жидкость через фильтр, переносят остаток на фильтр и промывают его два-три раза водой. Фильтрат представляет собой нейтральный раствор  $CaCl_2$ , так как взятого количества соляной кислоты недостаточно для полного растворения.

В качестве примесей могут быть  $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Mg$ ,  $Sr$ ,  $Ba$ ,  $SiO_2$  и др. Сначала жидкость окисляют хлором для того, чтобы соли низших окислов

<sup>1</sup> Deutsches Arztneibuch, V, 92.

перевести в соли высших, так как последние осаждаются значительно легче. Для этой цели прибавляют хлорной воды в таком объеме, чтобы жидкость сильно пахла хлором. Можно также слегка подкислить фильтрат соляной кислотой и взболтать с 25—50 г хлорной извести. После полу- часового стояния жидкость нагревают до тех пор, пока она не перестанет пахнуть хлором. Затем охлаждают до 40° и прибавляют при непрерывном помешивании столько чистой гашеной извести, чтобы раствор стал явно щелочным (если первоначально раствор был нейтральным, достаточно 100 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). После этого смесь нагревают около получаса при непрерывном помешивании, кипятят и дают осесть. В небольшой пробе испытывают прозрачный фильтрат на чистоту (в присутствии аммиака — желтым сернистым аммонием на тяжелые металлы, в солянокислом растворе — красной кровяной солью на закисное железо, желтой — на окисное и пр.). Если необходимая чистота достигнута, жидкость отфильтровывают от осадка, нейтрализуют соляной кислотой и выпаривают до кристаллизации.

**С в о й с т в а.** При охлаждении горячего концентрированного раствора хлористого кальция до обыкновенной температуры выделяются кристаллы  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в виде гексагональных столбиков, плавящихся при 29° и быстро расплывающихся. При 165° из насыщенного раствора хлористого кальция кристаллизуется  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в виде прозрачных очень гигроскопичных кристаллов. Кристаллогидрат с одной частицей воды  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  выделяется при выпаривании растворов хлористого кальция выше 176°.

Безводный  $\text{CaCl}_2$  может быть получен в виде 1) пористой массы или 2) сплавленных кусков.

б) **Безводный хлористый кальций (пористый)** получается путем выпаривания слегка подкисленного соляной кислотой (во избежание гидролиза и образования основной соли) раствора хлористого кальция, причем повышение температуры нагрева производят очень постепенно. Выпаривание ведут в небольших чашках, прибавляя по мере испарения все новые и новые порции раствора. Когда весь раствор перенесен в чашку и сконцентрирован, чашку ставят на заранее нагретую песчаную баню и нагревают до тех пор, пока раствор не покроется коркой соли, тогда понижают температуру, прибавляют еще раз немного конц. соляной кислоты и снова продолжают постепенно нагревать, не повышая однако температуры выше 200°. Лишь по истечении нескольких часов наступает полное обезвоживание. Пористую массу осторожно счищают металлическим шпателем с чашки в предварительно нагретую ступку и измельчают на мелкие куски, обычно не крупнее гороховых зерен. Зерна одинаковой величины отсеивают и пересыпают в предварительно нагретую баночку с притертой пробкой.

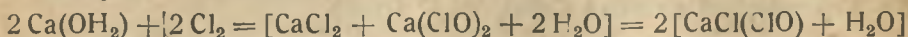
в) Для получения сплавленного хлористого кальция неотсеянную пористую массу безводного хлористого кальция вносят в фарфоровый тигель и нагревают его на паяльной горелке до 800°. Расплавленный хлористый кальций выливают затем или в металлическую (никелевую) чашку, плавающую в холодной воде, или на чистую холодную аспидную доску, причем он застывает в белую кристаллическую массу, разбиваемую затем на куски желаемой величины. Сплавленный

хлористый кальций поглощает влагу значительно медленней, чем пористый, однако оставлять его долго на воздухе не следует.

Оба вида безводного  $\text{CaCl}_2$  должны давать прозрачный раствор как при растворении в воде, так и в спирте. Водный раствор должен иметь нейтральную, в крайнем случае — лишь очень слабощелочную реакцию.

### 78. Белильная известь $[\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2 + 2\text{H}_2\text{O}]$ .

Получается насыщением порошкообразной гашеной извести хлором:

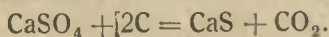


Прокаленную окись кальция осторожным гашением водой переводят в сухой порошок гидроокиси, отсеивают через тонкое сито, равномерно увлажняют водой (на 100 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  берут 3,5 г  $(\text{H}_2\text{O})$  и загружают в стеклянную трубку достаточной длины и ширины так, чтобы последняя в горизонтальном положении была заполнена лишь на половину. Эта трубка должна быть снабжена холодильным приспособлением (рациональнее всего делать его на подобие либиховского холодильника). Реакционную трубку с обоих концов закрывают пробками (лучше всего стеклянными на шлифе) с проходящими через них трубками, одну из которых соединяют с источником хлора, а другую отводят под тягу. Температура в трубке во время реакции не должна повышаться выше 40—50°. Применяемый для этой реакции хлор должен быть свободен от  $\text{CO}_2$ , поэтому лучше пользоваться хлором из баллона или получать его действием (на холоду) соляной кислоты на  $\text{KMnO}_4$ , а не на пиролюзит, могущий заключать  $\text{MnCO}_3$ . Хлор промывают сначала водой, а потом концентрированной серной кислотой. Полученную белильную известь сохраняют в хорошо закрывающихся банках.

**С в о й с т в а.** Белильная известь представляет собой белый или беловатый порошок с запахом хлора и хлорноватистой кислоты. На солнечном свете и при нагревании разлагается с выделением хлора и кислорода. Углекислота воздуха вытесняет хлорноватистую кислоту, распадающуюся далее с образованием свободного хлора.

### 79. Сернистый кальций $\text{CaS}$ .

Получается восстановлением углем при высокой температуре безводного сернокислого кальция (гипса):



Прокаленный гипс смешивается с  $\frac{1}{3}$  по весу угля, вносится в шамотовый тигель, крышку которого плотно примазывают глиной, и прокаливается затем в продолжение часа в газовой или электрической печи при температуре 700—800°. Препарат получается при этом в большинстве случаев серым, так как содержит уголь и не свободен также и от сульфата.

Лучшие <sup>1</sup> результаты получаются при прокале алебастрового гипса (25 г) с сажей (17 г) в течение около 14 час.

<sup>1</sup> M a r t i n - A u e r, Zeit. prakt. Chem., 100, 115 (1920).

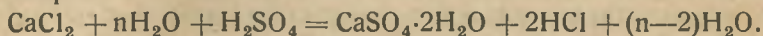
**С в о й с т в а.** Чистый сернистый кальций белого цвета с желтоватым оттенком, не плавок и без запаха. От  $\text{CO}_2$  не изменяется, кислородом отчасти окисляется. Водой разлагается по уравнению:  $2\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{SH})_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ . Растворимость в воде 1 : 500, при меньшем количестве воды часть  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  остается нерастворенной.

В чистом виде не фосфоресцирует; фосфоресцирующие препараты получают при прибавлении к очень чистому препарату  $\text{CaS}$  ничтожного количества солей тяжелых металлов.

### 80. Сернокислый кальций $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (гипс).

#### а) Гидрат сернокислого кальция.

Для получения чистого препарата исходят из чистого 20%-ного раствора хлористого кальция и чистой 20%-ной серной кислоты. Осаждение ведут на холоду в высоком цилиндре, применяя лишь незначительный избыток серной кислоты:



Осадку дают отстояться, пока жидкость над ним не станет совершенно прозрачной; последнюю сливают затем (примерно после 4-часового стояния) при помощи сифона или отбирают пипеткой, после чего начинают промывку осадка декантацией, взбалтывая с ледяной водой и сливая сифоном отстоявшуюся жидкость до тех пор, пока она не будет давать лишь слабокислой реакции. Затем осадок отфильтровывают и промывают кипящей водой до исчезновения реакции на хлор. После этого осадок отсасывают нацело от воды, промывают два раза спиртом, переносят в чашку и нагревают не свыше  $40^\circ$  при постоянном помешивании до тех пор, пока не исчезнет запах алкоголя. Более длительный нагрев ведет уже к обезвоживанию кристаллогидрата. Если осадок еще влажен, его раскладывают на фильтровальной бумаге и дают высохнуть на воздухе.

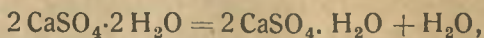
**С в о й с т в а.**  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — белый легкий кристаллический порошок. 1 г растворяется при  $0^\circ$  в 405, при  $41^\circ$  в 370 и  $99^\circ$  в 457 г воды. Наивысшая растворимость — при  $41^\circ$ . Большие кристаллы гипса (до 15 мм длины) можно получить при растворении безводного гипса при нагревании в смеси 3 объемов 62%-ной  $\text{HNO}_3$  и 1 объема воды. В течение недели из этого раствора выкристаллизовываются большие кристаллы<sup>1</sup>. В интервале температур  $140$ — $160^\circ$   $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  переходит в так назыв. гемигидрат или полугидрат гипса  $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (главнейшая составная часть «ожженного» гипса), а при  $200^\circ$  — в безводный  $\text{CaSO}_4$ . При смешивании с водой ожженный гипс снова поглощает воду, образуя дигидрат, и застывает в твердую массу («схватывание» гипса). При обжигании свыше  $200^\circ$  гипс постепенно утрачивает способность соединяться с водой, а прокаленный при  $260^\circ$  совсем ее не поглощает («переожженный» гипс).

#### б) Получение полугидрата гипса $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

По Вант-Гоффу и Армстронгу 20 г осажденного гипса смешивают в густую кашицу с 50 г 65%-ной азотной кислоты (уд. вес —

<sup>1</sup> Bourgeois, Ch. Zentrbl., 1922, III, 275.

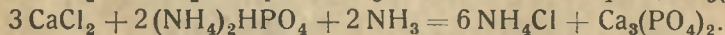
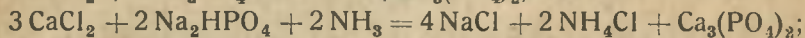
1,4) и нагревают на кипящей водяной бане при частом помешивании. Происходит дегидратация дигидрата:



за которой следят микроскопически: через каждые 10 мин., выбирают по капле кашицы и рассматривают ее под микроскопом, поместив между предметным и покровным стеклами. Постепенно тонкие заостренные иглы дигидрата исчезают, и появляются твердые призмы с прямоугольными очертаниями: одновременно кашица становится более жидкой. Когда превращение закончится (примерно через час) смесь охлаждают, дают осесть, сливают по возможности нацело жидкость, осадок взбалтывают с 50%-ным спиртом и тотчас же отсасывают. Осадок промывают на фильтре алкоголем до исчезновения реакции на  $\text{HNO}_3$  и высушивают при  $100^\circ$  в паровом сушильном шкафу. Сухой препарат представляет собой белый кристаллический порошок.

### 81. Трехметаллический фосфорнокислый кальций $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

Лабораторный метод получения основан на осаждении хлористого кальция щелочными фосфатами или фосфорноаммонийной солью в аммиачном растворе:



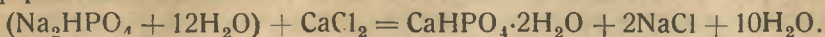
Для получения чистого препарата исходные продукты также должны быть чисты: хлористый кальций не должен содержать солей  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ , фосфаты натрия должны быть свободны от  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , а раствор аммиака — от углекислых солей (для освобождения от углекислоты к раствору аммиака прибавляют известкового молока, сильно взбалтывают, дают отстояться и фильтруют; следы остающейся в растворе извести в данном случае не мешают). Осаждение и промывание  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  следует производить на холоду, так как при нагревании с водой наступает гидролиз с образованием основной и кислой фосфорнокислых солей.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  почти нерастворим в воде, однако в присутствии солей аммония или натрия растворимость его значительно повышается.

Во всех случаях при осаждении сначала получается студенистый осадок, который постепенно уплотняется и оседает. Его промывают декантацией до тех пор, пока слитая с осадка жидкость не перестанет давать реакции на хлор. После этого осадок фильтруют и промывают на фильтре еще раз до полной чистоты. Хорошо отсосав и отпрессовав, осадок сушат в сушильном шкафу при  $100^\circ$ .

**С в о й с т в а.**  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  — аморфный порошок, медленно растворяющийся в уксусной и очень быстро и легко в соляной и серной кислотах. При прокаливании становится землистым, плавится при очень высокой температуре и застывает затем в массу, похожую на фарфор. Значительно растворим в воде в присутствии щелочных солей.

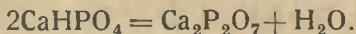
## 82. Двуметаллический фосфорнокислый кальций $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Кислый фосфорнокислый кальций осаждается двуметаллическими щелочными фосфатами из раствора хлористого кальция, подкисленного фосфорной кислотой:



К раствору 20 вес. частей чистого хлористого кальция в 100 вес. частях воды, подкисленному 1 вес. частью 25%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , прибавляют на холоду при постоянном помешивании по каплям прозрачного раствора 61 вес. части  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в 300 см<sup>3</sup> воды (раствор не должен содержать  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) и продолжают мешать до тех пор, пока осадок не станет кристаллическим. После этого жидкость сливают и промывают осадок декантацией холодной водой, пока жидкость не освободится от соляной кислоты. Осадок отфильтровывают и испытывают на чистоту, промывая в случае надобности еще раз на фильтре. Отсосав и отпрессовав сушат осадок при температуре не свыше 25—30°. При работе никоим образом нельзя допускать кипячения, так как при этом часть кислого фосфата перейдет в нейтральный. Выход около 30 г.

**С в о й с т в а.**  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образует легкий белый кристаллический порошок, медленно теряющий кристаллизационную воду при температурах несколько выше 100°. При более высоких температурах переходит в пирсфосфат:



В воде растворим мало, при обработке горячей водой подвергается медленному гидролизу. В растворах солей (особенно  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) значительно растворим, легко растворяется в минеральных кислотах.

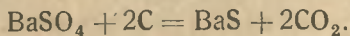
### Барий.

## 83. Сернистый барий $\text{BaS}$ .

В качестве сырья для получения сернистого бария служат серно-кислый барий (в виде минерала тяжелого шпата или полученного осаждением в лаборатории) или углекислый барий (минерал битерит), применяемые в виде мелкораспыленных порошков.

### 1. Восстановление сернокислого бария углем.

Восстановление сернокислого бария углем (по Борнеману<sup>1</sup>) протекает по уравнению:



Так как применяемый для этой реакции уголь, древесный или каменный, не представляет собой чистого углерода, то его приходится брать значительно больше, чем это отвечает уравнению. На 100 г  $\text{BaSO}_4$  вместо 10,3 г С берут от 12,5 до 27 г мелкораспыленного угля. При этом каменный уголь в качестве восстановителя действует энергичнее, чем древесный. Для усиления восстановительного действия древесного угля к нему

<sup>1</sup> Anorganische Präparate.

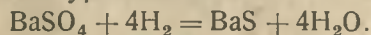
подмешивают: смолу, масло, муку, крахмальный клейстер и др. Существует несколько рецептов изготовления реакционной смеси. На 100 г тяжелого шпата берут: по Б е р ц е л и у с у — 12,5 г древесного угля, 25 г смолы и 25 г муки; по Л и б и х у — 25 г древесного угля, 12,5 г муки, в виде клейстера; по Б и л ь ц у готовят смесь из 100 г тонко-размодотого тяжелого шпата и 25,5 г тонкопросеянного древесного угля, загружают в шамотовый тигель и насливают сверху слой угольного порошка. Тигель наполняют не больше чем на  $\frac{3}{4}$  его объема. Прикрывают крышкой и накаливают в угольной печи в продолжение 2 час. до красного каления. По Э р д м а н у в тигель загружают смесь из 100 г тяжелого шпата и 26—27 г древесного угля и прокаливают в печи в продолжение часа до белого каления. Аналогичным образом ведется работа и с другими смесями; если в качестве прибавок берут крахмальный клейстер или масло, то сначала формируют из смеси шарики и затем уже вносят массу в тигель. При работе в газовых печах следует избегать окислительного пламени.

По охлаждении тигля сначала осторожно удаляют поверхностный угольный слой, извлекают содержимое тигля и измельчают его в порошок. Продукт реакции должен представлять собой белый или желтовато-белый порошок. Если он имеет красноватый оттенок, то это указывает на образование полисульфидов, серый или даже черный цвет указывает на присутствие угля. Чистый BaS растворяется в разбавленных кислотах с выделением  $H_2S$  и образуя прозрачный раствор. Если присутствует полисульфид, то осаждается сера; в присутствии угля или непрореагировавшего  $BaSO_4$  частички последних остаются нерастворенными.

Описанный способ получения BaS применим главным образом для разложения  $BaSO_4$ , с трудом вступающего в реакции обменного разложения с большинством реагентов. Продукт реакции BaS идет далее в качестве сырья для получения других соединений бария, поэтому обычно его и не подвергают очистке.

## 2. Восстановление сернокислого бария водородом.

Фарфоровую трубку длиной от 0,75 до 1 м наполняют осажденным сернокислым барием или мелко распыленным тяжелым шпатом и нагревают в электрической трубчатой печи до 1000—1100° в атмосфере чистого водорода. Реакция идет по уравнению:

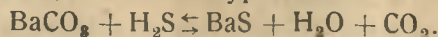


Некоторые виды тяжелого шпата дают в результате продукт, фосфоресцирующий после освещения. Совершенно чистый BaS не фосфоресцирует.

## 3. Сернистый барий из углекислого бария.

Углекислый барий переводят в сернистый нагреванием в токе сероводорода или паров сернистого углерода.

1) При работе с  $H_2S$  мелкораспыленный  $BaCO_3$  нагревают в тугоплавкой трубке в трубчатой печи до 450°, пропуская одновременно ток сероводорода. Нагрев начинают не ранее, чем из аппарата будет вытеснен весь воздух. Реакция идет согласно уравнению:

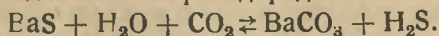


Однако довести реакцию до конца весьма трудно, и препарат в большинстве случаев содержит  $\text{BaCO}_3$ .

2) При применении паров сероуглерода последние подводятся в реакционную трубку (в данном случае лучше брать фарфоровую) током водорода или углекислого газа, которые пропускают через промывалку, наполненную сероуглеродом и нагреваемую до невысокой температуры. Сначала из аппарата вытесняют током газов весь воздух и только тогда начинают нагрев трубки, доводя его до яркокрасного каления.

Сначала  $\text{BaCO}_3$  окрашивается в красновато-бурый цвет, благодаря образованию полисульфидов. При более высоком нагреве он постепенно снова становится белым. Тогда прекращают приток паров сероуглерода и для разложения остатков полисульфидов тотчас же впускают в трубку чистый углекислый газ на очень короткий момент (меньше минуты, ибо при более длительном пропускании  $\text{CO}_2$  начнет разлагать  $\text{BaS}$ ) и затем охлаждают в токе водорода. Препарат обычно содержит до 1%  $\text{BaCO}_3$ .

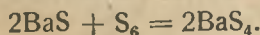
**Свойства.** Чистый  $\text{BaS}$  — белый порошок, изменяющийся на воздухе. Он окисляется кислородом, окрашиваясь при этом в желтый или оранжевый цвет. На влажном воздухе, содержащем углекислоту, он разлагается с выделением сероводорода:



В воде растворяется, гидролизуя при этом на  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и  $\text{Ba}(\text{SH})_2$ .

#### 84. Четырехсернистый барий $\text{BaS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

По Борнеману 7 вес. частей сернистого бария смешивают с 4 вес. частями серы с прибавлением воды (при этом масса сильно разогревается) и кипятят длительное время. Образуется красный раствор тетрасульфида бария:

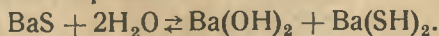


Жидкость фильтруют и кристаллизуют без доступа воздуха, лучше всего в вакуум-эксикаторе. Можно также горячий еще фильтрат перенести в склянку, предварительно наполненную водородом.

**Свойства.**  $\text{BaS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  образует длинные ромбические кристаллы, обычно соединенные группами, в свежеприготовленном состоянии яркокрасного цвета, переходящего со временем в оранжево-желтый. Кристаллы дихроичны и в проходящем свете желты. На воздухе окисляются и распадаются выше  $100^\circ$ . 1 г соли при  $15^\circ$  растворяется в 2,42 г  $\text{H}_2\text{O}$ , раствор имеет щелочную реакцию и разлагается углекислотой воздуха.

#### 85. Гидрат окиси бария $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

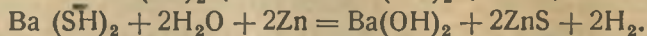
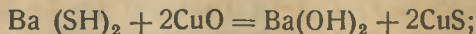
Один из методов получения гидроокиси бария основан на разложении водой сернистого бария:



Сернистый барий вносят в горячую воду, кипятят некоторое время и фильтруют. Полученный фильтрат ставят под колокол в атмосферу, лишенную углекислого газа <sup>1</sup> (оба продукта реакции жадно его погло-

<sup>1</sup> Прибор должен быть снабжен трубками с натронной известью.

щают) и дают кристаллизоваться. Образовавшиеся кристаллы  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  быстро отсасывают и тотчас же снова растворяют. Раствор содержит следы сернистого и гидросернистого бария, которые удаляются кипячением с окисью меди или цинка, а также с цинковой пылью:



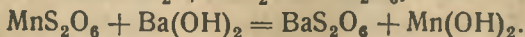
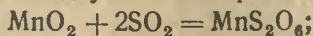
После того как вся сера будет осаждена (проба фильтрата не должна давать с уксуснокислым свинцом ни осадка, ни бурого окрашивания), массу фильтруют горячей в сосуд, наполненный водородом или углекислым газом, остаток на фильтре еще раз кипятят с водой и отфильтровывают в тот же самый сосуд, в котором и дают охладиться, защищая прибор от доступа углекислого газа. После 24-часового стояния сливают маточный раствор с выделившихся кристаллов и концентрируют его примерно на  $\frac{1}{3}$  первоначального объема (работая все время в атмосфере, лишенной углекислоты) после чего, охлаждая, получают вторую фракцию кристаллов.

Полученные кристаллы  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  должны быть быстро отсасаны, отжаты и высушены при температуре ниже  $70^\circ$ , без доступа углекислого газа. Для осушки нельзя применять водоотнимающих средств или производить ее в разреженном пространстве, так как  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  переходит при этом в  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Быстро осушить кристаллы можно также, расстилая их тонким слоем на необожженной фарфоровой пластинке и быстро ссыпая их затем в банку с хорошо притертой пробкой.

**С в о й с т в а.**  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  образует бесцветные моноклинические призмы и довольно хорошо растворяется в воде. Водный раствор бесцветен, имеет сильно-щелочную реакцию и на воздухе мутится, благодаря поглощению  $\text{CO}_2$  и образованию  $\text{BaCO}_3$ . При нагревании в токе водорода плавится в кристаллизационной воде при  $78-85^\circ$ ; при длительном нагревании при температуре  $95^\circ$  переходит в безводный  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ , представляющий собой белый порошок, не изменяющийся в сухом воздухе. При дальнейшем нагревании в токе водорода плавится при  $325^\circ$ , образуя маслянистую жидкость, застывающую в кристаллическую массу. При  $780^\circ$  теряет воду и переходит после прокала в течение 2—3 часов в окись бария  $\text{BaO}$  (барит), белый кристаллический порошок, растворяющийся в воде с образованием баритовой воды:  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . В 100 вес. частях воды растворяется при  $0^\circ-1,5$ , при  $15^\circ-2,89$ , при  $50^\circ-11,75$ , при  $80^\circ-90,77$  вес. частей  $\text{BaO}$ .

### 86. Дитионовокислый барий. $\text{Ba S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дитионат бария).

Дитионат бария может быть получен обменным разложением гидрата окиси бария с дитионатом марганца, получаемого в свою очередь путем окисления сернистого газа двуокисью марганца:



Сначала готовят 100 г хорошо измельченного (в тонкий порошок) очищенного пиролюзита. Для этой цели продажный пиролюзит отсеивают через сито и отмучивают затем в воде от грубых частичек. Полученный

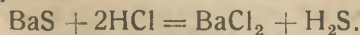
тонкий ил кипятят с разбавленной серной кислотой, отфильтровывают и промывают дочиста горячей водой. 100 г очищенного таким образом тонкого порошка пиролюзита суспендируют в 500 см<sup>3</sup> воды и охлаждают до 0°, после чего в жидкость пропускают чистый сернистый газ до тех пор, пока черная двуокись марганца не перейдет почти нацело в раствор (затрата времени около 2 час.). Прозрачную жидкость сливают с оставшейся нерастворенной массой в чашку, нагревают и прибавляют маленькими порциями горячего насыщенного раствора едкого барита до тех пор, пока отфильтрованная проба раствора не перестанет давать с желтым сернистым аммонием осадка MnS. Раствор, содержащий дитионат бария, фильтруют от Mn(OH)<sub>2</sub>, осадок промывают горячей водой, соединяют все фильтраты вместе и пропускают углекислый газ до тех пор, пока не исчезнет щелочная реакция фильтрата (от избытка Ba(OH)<sub>2</sub>). Жидкость снова фильтруется от осевшего осадка BaCO<sub>3</sub> и концентрируется до кристаллизации. Выход дитионата значительно ниже теоретического, так как взаимодействие между двуокисью марганца и сернистым газом протекает не только по вышеприведенной схеме, но и по уравнению:  $MnO_2 + SO_2 = MnSO_4$ .

**С в о й с т в а.** Дитионат бария образует блестящие ромбические кристаллы, устойчивые на воздухе. Растворимость в воде: 1 часть соли растворяется при 18° в 4,04, при 100° — в 1,1 вес. частях воды.

## 87. Хлористый барий BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O.

1. Получение хлористого бария из сернистого бария.

Хлористый барий получается из сернистого бария путем разложения его соляной кислотой:



Сернистый барий смешивают с 3—4 вес. частями воды и прибавляют столько соляной кислоты, чтобы раствор оставался щелочным. Если прибавлено слишком много кислоты, необходимо добавить сернистого бария до щелочной реакции. Раствор кипятят до исчезновения запаха сероводорода и фильтруют. Фильтрат слабо подкисляют и выпаривают досуха. Остаток растворяют в воде, и, если нужно, фильтруют. Прозрачный фильтрат выпаривают до кристаллизации, охлаждают и отсасывают выделившиеся кристаллы. Кристаллы сушат при обыкновенной температуре между фильтровальной бумагой.

2. Получение хлористого бария из витерита (BaCO<sub>3</sub>).

По Г. и В. Бильц 100 г хорошо измельченного в порошок витерита обливают в двухлитровой склянке рассчитанным количеством соляной кислоты и прибавляют затем столько воды, чтобы общий объем раствора был равен 1½ л. Раствор должен быть слегка кислым и стоять в теплом месте. После растворения витерита (нерастворенными остаются силикаты) прибавляют 50 см<sup>3</sup> насыщенной хлорной воды для перевода закисных соединений железа в окисные ( $2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$ ). После получасового стояния прибавляют 5—10 г порошка витерита для нейтрализации свобод-

ной кислоты и осаждения железа ( $2 \text{FeCl}_3 + 3 \text{BaCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{BaCl}_2 + 3\text{CO}_2$ ) и опять оставляют смесь стоять в теплом месте, часто взбалтывая. После 24-часового стояния берут пробу, фильтруют, подкисляют фильтрат соляной кислотой и испытывают на присутствие окисного железа, например роданистым калием. Если железо окажется не удаленным, прибавляют 2—5 г витерита и снова повторяют всю операцию. Когда все железо окажется осажденным, фильтруют и выпаривают фильтрат в чашке для выпаривания до начинающейся кристаллизации. Очень часто при этом выпадают хлопья гидрата окиси железа, оставшиеся в растворе в коллоидном состоянии. Их отфильтровывают, сгустив раствор до половины, и после фильтрации концентрируют раствор далее, пока он не начнет кристаллизоваться. Кристаллы отсасывают, а из маточного раствора дальнейшим сгущением получают еще порцию кристаллов. Обе порции соединяют вместе и перекристаллизовывают сначала из воды, слабо подкисленной соляной кислотой, а затем уже из чистой воды.

3. Очень чистый хлористый барий получают осаждением насыщенного его раствора хлороводородом, по методу, описанному при  $\text{NaCl}$  (стр. 84). Осадок испытывается на чистоту и в случае наличия примесей (щелочей, кальция, тяжелых металлов) всю операцию повторяют снова, а затем перекристаллизовывают полученные кристаллы из чистой воды (для удаления  $\text{HCl}$ ).

**С в о й с т в а.**  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в бесцветных четырехсторонних табличках моноклинической системы. Довольно постоянен на воздухе. В воде растворим довольно хорошо, не растворим в соляной кислоте и спирте; спиртом обезвоживается. При нагревании начинает терять воду от  $56^\circ$  и при  $121^\circ$  становится безводным. При прокаливании на воздухе до температуры плавления ( $772\text{—}960^\circ$ ) переходит в основную соль. Хлористый барий имеет отвратительный горький вкус и очень ядовит.

### Алюминий.

#### 88. Хлористый алюминий $\text{AlCl}_3$ .

В безводном состоянии получается при действии на алюминий хлором или хлороводородом, при высокой температуре.

##### 1. Получение $\text{AlCl}_3$ из алюминия и хлора.

Тщательно высушенный хлор пропускают над алюминием, находящимся в тугоплавкой трубке и нагреваемым до температуры  $500\text{—}600^\circ$  в трубчатой печи. Алюминий применяют в форме жести, стружек или крупнозернистого порошка и перед реакцией промывают сначала спиртом, а затем эфиром и хорошо просушивают. Трубку берут диаметром в 1,5—2 см и наполняют ее рыхлым слоем металла, между двумя асбестовыми пробками. Для опыта берут от 10 до 60 г алюминия; при 60 г работа длится около 3 час. Реакционную трубку соединяют с каким-либо подходящим приемником, имеющим газоотводную трубку, или берут ее настолько длинной, чтобы часть ее, выступающая из печи, могла служить в качестве конденсатора для сублимирующегося хлористого алюминия. Открытый конец трубки закрывают в этом случае пробкой с проходящей через нее

широкой газоотводной трубкой. Ток хлора должен быть достаточно сильным и равномерным. Хлор пропускают сначала через промывалку с небольшим количеством воды, осушают пропусканием через промывалку с концентрированной серной кислотой и U-образную трубку, наполненную стеклянными бусами, смоченными конц. серной кислотой, и затем уже вводят в реакционную трубку. Как только трубка будет заполнена хлором, ее начинают медленно нагревать, постепенно усиливая нагрев. Реакция начинается с сильным разогреванием, алюминий накаливается, и выделяющейся теплоты реакции вполне достаточно для поддержания необходимой температуры. Температура реакционной смеси, однако, не должна подыматься выше  $685^{\circ}$ , так как при этой температуре металл начинает плавиться и поверхность соприкосновения газа с алюминием будет уменьшаться.

Хлористый алюминий сублимируется при температуре  $183\text{--}200^{\circ}$  и конденсируется на более холодных частях трубки и в приемнике. Осторожным нагревом удастся перевести его целиком в приемник или в выступающий конец трубки, служащий в качестве конденсатора. После того как сублимация закончится, ток хлора выключают, дают трубке охладиться, пропуская через аппаратуру ток совершенно сухого воздуха, и переносят затем  $\text{AlCl}_3$  в совершенно сухую банку с притертой пробкой; если работали с приемником, то последний герметически закрывают. В качестве приемника лучше всего брать подходящих размеров банку.

Весьма часто алюминий содержит железо, которое при хлорировании будет давать хлорное железо и, сублимируясь вместе с  $\text{AlCl}_3$ , окрасит последний в желтый цвет. Для освобождения от железа реакцию не доводят до полного потребления взятого количества алюминия, и тогда последний при сублимации над ним  $\text{FeCl}_3$  вытеснит из него железо:

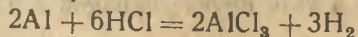


В этом случае при подсчете выхода необходимо взвесить остаток алюминия.

Очень чистый хлористый алюминий получают следующим образом: хлористый алюминий смешивается с алюминиевым порошком и вносится в запаянную с одного конца тугоплавкую трубку. Трубку сгибают под углом, запаивают оставшийся открытым конец и нагревают смесь  $\text{AlCl}_3 + \text{Al}$  до  $194^{\circ}$ . Под возникающим давлением паров  $\text{AlCl}_3$  смесь расплавляется, и примесь  $\text{FeCl}_3$  вступает в реакцию с алюминием. Температуру постепенно повышают, и чистый теперь  $\text{AlCl}_3$  сублимируется в другое колено трубки. По окончании работы с алюминием колена отпаиваются друг от друга.

## 2. Получение $\text{AlCl}_3$ из алюминия и хлороводорода.

Работу ведут в аппарате, аналогичном 1. Хлороводород, который в этом случае удобнее всего брать из аппарата Киппа, заряженного кусками  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и серной кислотой (стр. 44), осушают пропусканием через промывалку с крепкой серной кислотой и U-образную трубку со смоченными серной кислотой стеклянными бусами. Порядок работы тот, что и по методу 1), отличие лишь в том, что реакция



выделяет меньшее количество тепла, и поэтому необходимо все время поддерживать высокую температуру, не прерывая нагрева реакционной трубки. Кроме того сухой воздух для вытеснения HCl начинают пропускать лишь после полного охлаждения трубки (иначе остающийся в трубке водород может дать с воздухом гремучую смесь и взорвать). Этот способ имеет преимущество перед первым в том отношении, что железо при этой реакции переходит в хлористое,  $FeCl_2$ , сублимирующееся при температуре, значительно более высокой, чем  $AlCl_3$ , и поэтому последний получается совершенно чистым от железа.

**С в о й с т в а.** Безводный хлористый алюминий образует белые кристаллические сростки, состоящие из гексагональных табличек. Во влажном воздухе сильно дымит благодаря частично происходящему гидролизу. Малые количества  $AlCl_3$  сублимируются при  $180—185^\circ$ . Большие количества при быстром нагревании расплавляются и перегоняются. Перегонку  $AlCl_3$  лучше всего вести в токе водорода.  $AlCl_3$  растворяется с выделением тепла в воде, спирте, эфире (теплота сольватации).

### 89. Гексагидрат хлористого алюминия $[AlCl_3 \cdot 6H_2O]$ .

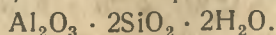
Получается при растворении в воде безводного хлорида (реакция идет очень энергично) и последующей кристаллизации. Раствор сначала упаривают на водяной бане, а затем концентрируют в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Как только поверхность раствора покроется большими кристаллами  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ , их извлекают, а раствор продолжают испарять далее под разрежением. Выделившуюся новую порцию кристаллов снова извлекают и т. д. При выпаривании раствора на воздухе получается хотя и растворимая в воде, но не нейтральная, а основная соль. Кристаллы раскладывают на тарелочке из пористой глины и сушат в вакуум-эксикаторе над серной кислотой. Вода, дающая в данном случае весьма прочный комплекс с ионом алюминия  $[Al(OH_2)_6]Cl_3^1$ , не выветривается.

Образование гексагидрата хлористого алюминия можно соединить с очисткой от  $FeCl_3$ . В прозрачный концентрированный раствор при сильном охлаждении последнего охладительной смесью пропускают совершенно сухой хлороводород. Хлористый алюминий выпадает при этом в виде белого кристаллического порошка, свободного от железа, ибо хлористый алюминий не растворим в дымящей соляной кислоте, тогда как хлорное железо растворимо. В случае, если при действии HCl осадок не выпадает, к раствору прибавляют немного эфира.

**С в о й с т в а.**  $[Al(OH_2)_6]Cl_3$  кристаллизуется в гексагональных призмах, расплывающихся во влажном воздухе. Легко растворим в воде и спирте. При прокаливании не плавится, но разлагается на воду, хлороводород и окись алюминия:  $2 [Al(OH_2)_6]Cl_3 = 6HCl + 9H_2O + Al_2O_3$ .

### 90. Серноокислый алюминий $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ .

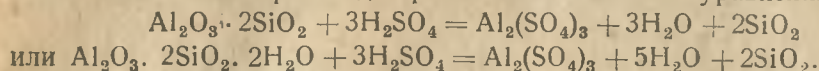
В качестве исходного вещества берут возможно более чистую глину, так называемый каолин, состав которого отвечает формуле:



<sup>1</sup> См. гл. «Комплексные соединения».

Рекомендуется перед реакцией прокалить каолин на воздухе для того, чтобы удалить воду и выжечь могущие содержаться в глине органические вещества.

По методу Б о р н е м а н а<sup>1</sup> глину смешивают с несколько меньшим, чем это отвечает теории, количеством серной кислоты (меньшее количество берут потому, что глина не вполне отвечает вышеприведенной формуле, избытка же серной кислоты следует избегать) и довольно долго нагревают на песчаной бане. Происходит разложение глины по уравнению:



Если в глине остались органические вещества, то масса постепенно темнеет или даже становится совсем черной. Сухой остаток выщелачивают горячей водой, фильтруют и фильтрат концентрируют.

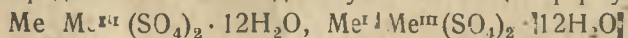
Сернокислый алюминий кристаллизуется с большим трудом. Можно сконцентрировать раствор до удельного веса 1,21—1,26 и, охлаждая, при постоянном помешивании, получить затвердевшую массу и затем отпрессовать ее.

По способу Б о к а кристаллы получают, концентрируя раствор в вакууме при температуре 50—70° и при постоянном помешивании. На 100 г непрокаленной глины требуется 114 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которые дают 258,2 г  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Выход может быть до 85%.

С в о й с т в а.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется, в тонких с перламутровым блеском листочках или иглах, а при перекристаллизации из солянокислого раствора — в красивых табличках. Имеет кислый, вязущий вкус. Очень хорошо растворим в воде. В 100 г воды при 0° растворяется 86,8 г, при 100°—1132 г соли. Нерастворим в спирте. На воздухе постоянен. При нагревании белеет, теряя кристаллизационную воду и переходя в губчатую массу, не плавящуюся при дальнейшем нагревании, но выделяющую  $\text{SO}_3$  при красном калении.

## 91. Калиевые квасцы $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

Квасцы представляют собой двойную соль общей формулы:



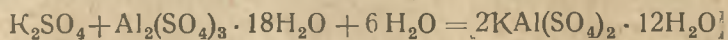
где  $\text{Me}^{\text{I}}$  означает щелочной металл или группу аммония, а  $\text{Me}^{\text{III}}$  — трехвалентный металл: Fe, Al, Cr, Mn и т. д. Все они кристаллизуются в одной системе, большей частью в виде октаэдров.

Алюминиевые квасцы кристаллизуются в довольно широких пределах температуры и концентраций и поэтому могут быть получены смешением растворов эквивалентных количеств своих компонентов и последующей кристаллизацией. Лучше всего подбирать растворы составляющих солей таких концентраций и такой температуры, чтобы выделение соли произошло тотчас же после смешения, т. е. без предварительного концентрирования раствора.

Для получения калиевых квасцов смешивают нагретые до 100° прозрачные растворы 18,4 г  $\text{K}_2\text{SO}_4$  в 70 г воды и 70,2 г сернокислого

<sup>1</sup> В о р н е м а н. Anorganische Präparate.

алюминия в 60 г воды. При медленном охлаждении образуются крупные кристаллы; охлаждая быстро и при постоянном помешивании, получают мелкокристаллический осадок. Согласно уравнению



при образовании квасцов связывается в данном случае 11,4 г воды, так что для растворения квасцов остается 118,6 г воды. Растворимость калиевых квасцов при 20° соответствует на 100 г воды 12 г, при 100°—474,4 г, так что в растворе останется растворенным около 14 г квасцов и около 86 г должно выделиться в кристаллах.

**С в о й с т в а.** Калиевые квасцы образуют бесцветные октаэдры, часто в комбинации с кубом или ромбическим додекаэдром. При длительном кипячении разбавленных растворов выпадают основные квасцы. В чистом воздухе квасцы не изменяются, в воздухе, содержащем аммиак (как обычно в химических лабораториях), покрываются белым непрозрачным слоем основных квасцов. С 36° квасцы начинают выветриваться, переходя при 61° в моногидрат. Около 90° плавятся в кристаллизационной воде, и при длительном нагревании свыше 100° остается безводная двойная соль. При красном калении квасцы сильно белеют, переходя в пористые жожные квасцы. Лишь при белом калении наступает разложение на  $SO_3 + Al_2O_3 + K_2SO_4$ .

## 92. Аммониевые квасцы $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .

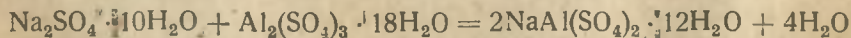
Метод получения аналогичен предыдущему. Смешивают растворы 14,5 г  $(NH_4)_2SO_4$  в 25 г воды и 73,5 г сернокислого аммония в 75 г при 100°. Выпадает около 88 г квасцов.

**С в о й с т в а.** Аммониевые квасцы кристаллизуются подобно калиевым, но более растворимы в воде: при 20° растворяется в 100 г воды 13,7 г, при 100°—421,4 г квасцов.

При кипячении в растворе подвергаются гидролизу с выделением аммиака. На воздухе постоянны, плавятся при 92° в кристаллизационной воде, а при 190° переходят в пористую массу безводных квасцов. При сильном прокаливании остается  $Al_2O_3$ .

## 93. Натриевые квасцы $NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ .

Из квасцов алюминия натриевые выделяются в наиболее узких границах температуры и концентрации. Согласно уравнению



на 100 г натриевых квасцов необходимо 35,15 г глауберовой соли и 72,7 г сернокислого алюминия. Глауберова соль растворяют при 34° (температура максимальной растворимости) в 40 г воды, сернокислый алюминий при 100°—в 60 г воды и смешивают оба раствора. Так как при образовании натриевых квасцов выделяется свободная вода, в данном случае 7,86 г, то количество растворителя увеличивается до 107,86 г, в которых при 20° растворится 131 г квасцов (растворимость натриевых квасцов при 20° равна 121,4 г квасцов на 100 г воды). Таким образом при охлаждении полу-

ченной смеси растворов до  $20^{\circ}$  не может наступить кристаллизации. При более низкой температуре будет выделяться лишь один сернистый натрий, а свыше  $30^{\circ}$ —лишь один сернистый алюминий<sup>1</sup>. Поэтому смесь приходится предварительно сконцентрировать до уд. веса 1,3—1,35. При температуре  $20^{\circ}$  (и ниже  $15^{\circ}$ ) выделяются кристаллы. Если концентрирование довести до уд. веса 1,4, то весь раствор застывает в сплошную массу.

Свойства.  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  образует большие бесцветные правильные кристаллы, выветривающиеся в сухом воздухе. При  $40^{\circ}$  теряют кристаллизационную воду и мутнеют. При  $61^{\circ}$  плавятся в кристаллизационной воде и при красном калении переходят в безводные квасцы. В растворе устойчивы только в интервале температур между  $20$ — $30^{\circ}$ .

## Медь.

### 94. Металлическая медь.

В виде порошка получается или восстановлением водородом окиси меди, или вытеснением меди из ее солей более электроположительными металлами (главным образом железом, цинком или алюминием).

#### 1. Восстановление окиси меди водородом.

Восстановление окиси меди водородом идет по уравнению



Окись (или гидрокись меди) в виде порошка загружают между двумя асбестовыми пробками рыхлым слоем (так, чтобы не создавалось препятствий для тока водорода) в тугоплавкую трубку и наполняют последнюю чистым водородом. После того, как вытеснен весь воздух, начинают нагревать трубку. Реакция начинается при температуре около  $200^{\circ}$ . Постепенно доводят температуру до красного каления и от времени до времени испытывают выходящие газы на влажность. Если холодная стеклянная пластинка, поставленная на пути отходящих газов, больше не запотевает, то можно считать реакцию законченной, нагрев прекращают и дают трубке остыть, не прекращая тока водорода.

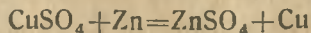
Вместо трубки можно вести реакцию восстановления в тигле Розе, который, как и трубку нельзя начинать нагревать раньше, чем не будет вытеснен весь воздух водородом; охлаждать точно так же нужно в водороде. Нагрев тигля можно производить на обыкновенной газовой горелке Бунзена или Теклу.

Свойства. Медь, восстановленная водородом, имеет желтоватозеленый цвет и содержит следы водорода, которые могут быть удалены лишь с большим трудом, путем сильного прокаливания в атмосфере азота. Если восстановление вели при более низкой температуре, то медный порошок постепенно превращается на воздухе в буро-шоколадную закись меди. Медь, восстановленная при высокой температуре, более постоянна на воздухе. Однако во влажном воздухе она окисляется, а в воздухе, содержащем  $\text{H}_2\text{S}$ , окрашивается в черный цвет.

<sup>1</sup> Smith, Chem. News, 100, 52 (1900).

## 2. Осаждение меди цинком.

В качестве исходных продуктов берут нейтральный концентрированный раствор сернокислой меди и цинк в виде палочек или цинковой пыли. Реакцию



ведут в чашке при постоянном перемешивании (удобнее конечно механическом). Конец реакции узнается по обесцвечиванию раствора. Сначала вынимают цинковые палочки, ополаскивая их водой, сливают раствор образовавшегося сернокислого цинка, а порошок меди кипятят с разбавленной серной кислотой для удаления остатков цинка. Промывают сначала декантацией, а потом на фильтре до тех пор, пока не исчезнет кислота. Затем осадок промывают спиртом и эфиром и сушат между фильтровальной бумагой при обыкновенной температуре (ни в коем случае не выше 75°). Для полной осушки и удаления следов окиси, медь нагревают в трубке в токе водорода до красного каления.

## 3. Осаждение меди железом.

Осаждение меди железом ведут в объемистой колбе, наполняя ее насыщенным при 80° раствором сернокислой меди и прибавляя затем обезжиренного (спиртом и эфиром) железа в виде стружек или проволоки. Железа берут избыток, равный примерно 10% от теоретического количества. Железо вводят постепенно при постоянном взбалтывании, причем происходит разогревание смеси. Если по окончании реакции раствор не обесцветится, прибавляют еще некоторое количество железа. Жидкость сливают еще горячей, лучше всего — через воронку для горячего фильтрования, во избежание осаждения сернокислого железа. (При остывании фильтрат выделяет кристаллы сернокислого железа.) Оставшаяся в колбе медь обрабатывается горячей водой, которую затем сливают, и приливают к меди разбавленной серной кислоты, нагревая на водяной бане до тех пор, пока не растворится все непрореагировавшее железо. Жидкость сливают и промывают осажденную медь сначала декантацией, а затем на фильтре, при отсасывании, до исчезновения кислоты реакции. Осушка производится так же, как и в способе 3.

## 4. Осаждение меди алюминием.<sup>1</sup>

Осаждение меди алюминием из растворов медного купороса приводит к кристаллическому порошку с металлическим блеском. Алюминий применяют в виде проволоки или жести. Реакцию ведут аналогично осаждению цинком или железом.

По Вигуру<sup>1</sup> лучше однако исходить их хлористой меди, смешивая ее с крупнозернистым порошком алюминия, с прибавлением небольшого количества воды. Реакцию ведут в чашке при постоянном перемешивании смеси, прибавляя в конце еще немного воды и испытывая цвет стоящей над осадком жидкости. Когда последняя станет бесцветной и прозрачной, удаляют куски алюминия, декантируют остаток водой и отсасывают.

<sup>1</sup> Vigouroux, Bull. Soc. Chim., 1, 7 (1907).

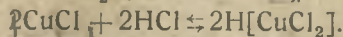
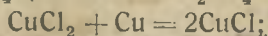
Полученную кашицу меди переносят в колбу, приливают чистой соляной кислоты и вытесняют из колбы воздух чистым водородом. Закрыв колбу пробкой с водяным или ртутным затвором, нагревают на песчаной бане до тех пор, пока не растворится весь алюминий (в отсутствие кислорода медь с соляной кислотой не реагирует). По охлаждении декантируют водой до исчезновения кислой реакции, затем переносят на фильтр и отсасывают. Промывают спиртом и эфиром и сушат сначала на воздухе, между фильтровальной бумагой, а затем — при слабом нагреве — в токе водорода.

**С в о й с т в а.** Осажденная медь — краснобурого цвета. Должна храниться в банках с хорошо притертой пробкой, так как довольно легко окисляется. При  $500^\circ$  все порошкообразные виды меди переходят в  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

### 95. Хлористая медь $\text{CuCl}_2$

Хлористая медь может быть получена восстановлением хлорной меди металлической медью или сернистым газом. В качестве исходных продуктов обычно применяют смесь серноокислой меди с поваренной солью.

По Бильцу 50 г медного купороса и 25 г хлористого натрия смешивают с 150 г концентрированной соляной кислоты и 20 г медных стружек и нагревают на водяной бане, пока не исчезнет синяя окраска. Реакции, протекающие при этом, выражаются следующими уравнениями:



Раствор сливают с остатка непрореагировавшей меди в 1 л воды, к которой прибавляют немного раствора сернистой кислоты. Комплексное соединение хлористой меди и соляной кислоты при этом разрушается, и нерастворимая в воде хлористая медь выделяется в виде белого мелкокристаллического осадка. Если вливание в воду производить медленно, то можно получить довольно хорошо образованные кристаллы тетраэдрической формы. Осадок промывают декантацией сначала водой, прибавляя к ней немного раствора сернистой кислоты, а затем ледяной уксусной кислотой. Затем переносят осадок на фильтр и промывают спиртом и эфиром при отсасывании. Высушивают в паровом сушильном шкафу. Выход — около 20 г.

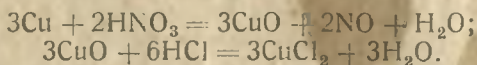
**С в о й с т в а.**  $\text{CuCl}$  в воде нерастворима, однако разлагается кипящей водой. Растворяется в растворах щелочных хлоридов, горячей конц. соляной кислоте и аммиаке с образованием бесцветных растворов комплексных соединений. Точка плавления  $419\text{--}440^\circ$ , в расплавленном состоянии окрашена в желтый, зеленый и бурый цвет. Улетучивается при  $954\text{--}1032^\circ$ ; пары белого цвета. Совершенно чистая и сухая хлористая медь на воздухе и на свету постоянна. Не чистая, а особенно, недостаточно высушенная соль, быстро окрашивается благодаря окислению в зеленый цвет ( $4\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ ), а на свету — в фиолетовый или темносиний.

## 96. Хлорная медь $\text{CuCl}_2$ и $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

### а) Кристаллогидрат хлорной меди $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Получают растворением окиси меди или основной углекислой меди в соляной кислоте, или растворением металлической меди в соляной кислоте в присутствии какого-либо окислителя.

По Ш м и д т у 1 вес. часть медных стружек обливают 5 вес. частями 95%-ной соляной кислоты (уд. вес 1,126), нагревают и по каплям прибавляют 2,7 вес. части 25%-ной азотной кислоты (уд. вес 1,151), пока вся медь не растворится. Реакция протекает по уравнению:



Если раствор окажется непрозрачным, его фильтруют и затем выпаривают на водяной бане, пока поверхность жидкости не начнет затягиваться корочкой кристаллов. Нагрев прекращают и дают раствору кристаллизоваться (если все застывает в кристаллическую массу, то ее отпрессовывают). Отсосав полученные кристаллы сырого продукта, его подвергают перекристаллизации, лучше всего из кипящего спирта с прибавлением к нему нескольких капель соляной кислоты. Отсосав кристаллы, их сушат по возможности быстро на воздухе между фильтровальной бумагой и сохраняют в банке с притертой пробкой.

**С в о й с т в а.**  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образует призматические кристаллы яркоголубого цвета, выветривающиеся в сухом воздухе. Во влажном, наоборот, расплывается, окрашиваясь при этом в зеленый цвет. Растворяется в воде, спирте и эфире. Плавится несколько выше  $100^\circ$  в кристаллизационной воде и обезвоживается при  $110^\circ$ .

### б) Безводная хлорная медь $\text{CuCl}_2$ .

Безводную  $\text{CuCl}_2$  получают нагреванием кристаллогидрата сначала в сушильном шкафу, а затем в тигле до тех пор, пока не прекратится треск кристаллов. Рациональней однако производить нагрев водной соли в токе сухого хлороводорода при температуре  $140$ — $150^\circ$ . Конец обезвоживания контролируют постоянством веса. Обезвоженную хлорную медь переносят затем в эксикатор и выдерживают над серной кислотой и едким натром, пока адсорбированный солью хлороводород не поглотится едким натром.

**С в о й с т в а.**  $\text{CuCl}_2$  представляет собой желто-бурую массу, расплывающуюся на воздухе. Она должна сохраняться поэтому в отсутствии влаги.

## 97. Бромная медь $\text{CuBr}_2$ .

Получается растворением окиси меди в бромистоводородной кислоте и последующим выпариванием профильтрованного раствора на водяной бане. Сильно сконцентрированный раствор в чашке помещают в вакуум-эксикатор над серной кислотой, где он в течение нескольких дней почти совершенно отвердевает. Отвердевающую массу ежедневно растирают для ускорения процесса.

**С в о й с т в а.** Бромная медь окрашена в интенсивно-черный цвет и блеском своим напоминает иод. Раствор ее в воде, в зависимости от концентрации, окрашен в различные цвета: самые разбавленные растворы светлосиняго цвета (цвет гидратированного иона меди), сильно концентрированные имеют темнубурый цвет (цвет недиссоциированной молекулы  $\text{CuBr}_2$ ), растворы средней концентрации дают смешанные окраски.

### 98. Окись меди $\text{CuO}$ .

Мокрым путем может быть получена осаждением гидроокиси и последующим разложением ее при нагревании. Исходят из раствора какой-либо соли окиси меди (хлорной, серноокислой или азотнокислой). Раствор нагревают и осаждают при помешивании рассчитанным количеством разбавленного раствора едкого натра. Жидкость должна иметь щелочную реакцию. Нагрев продолжают до тех пор, пока осадок не станет совершенно черным. Осадку дают отстояться, декантируют и кипятят остаток с водой. Декантацию и кипячение повторяют до тех пор, пока жидкость не перестанет показывать щелочной реакции. Осадок фильтруют, промывают до исчезновения реакции на анион взятой соли и сушат сначала в сушильном шкафу, а затем, чтобы достигнуть полной дегидратации, прокаливают до слабо-красного каления в фарфоровом тигле.

**С в о й с т в а.**  $\text{CuO}$  представляет собой буро-черный порошок или почти черные зерна. После слабого прокала легко растворим в разбавленных кислотах, после более сильного прокаливания растворяется только в концентрированных кислотах при кипячении. Температура плавления  $1064^\circ$ . Легко восстанавливается до металлической меди.

### 99. Гидраты окиси меди $\text{CuO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

В зависимости от температуры, при которой ведут осаждение щелочами водных растворов солей окиси меди, получают различного состава осадки. На холоду выпадает яркоголубой гидрат  $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2$ , который при температуре выше  $85^\circ$  начинает постепенно терять воду и переходит при  $100^\circ$  в бурый гидрат  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuO}$ . Последний при температуре свыше  $140^\circ$  распадается на окись меди и воду.

#### а) Голубой гидрат окиси меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Голубой гидрат окиси меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  (минерал—горная лазурь) получается значительно труднее, чем бурый, так как даже на холоду в соприкосновении со щелочью частично переходит в бурый. По Борнеману осаждение едкой щелочью производят в присутствии хлористого аммония. Приготовив растворы медного купороса, хлористого аммония и не содержащего углекислой щелочи едкого натра—по 100 г каждого на 1 л воды—смешивают в длинном цилиндре сначала 4 объема раствора медного купороса с 1 объемом раствора нашатыря и тотчас же прибавляют при постоянном помешивании 8 объемов<sup>1</sup> щелочи. Дают в течение самого короткого

<sup>1</sup> Щелочи берется почти в шесть раз больше, чем это необходимо, согласно стехиометрического расчета, для того чтобы уменьшить растворимость  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  в аммиаке.

времени осесть осадку и сливают или отбирают пипеткой жидкость. Последняя окрашена в лазурно-голубой цвет, благодаря частично образующейся при этой реакции комплексной аммиачной соли меди, хорошо растворимой в воде ( $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_4\text{Cl} + 4\text{NaOH} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + 4\text{NaCl} + 4\text{H}_2\text{O}$ ). Осадок взбалтывают с холодной водой, дают ему немного осесть и снова декантируют. Такую операцию повторяют до тех пор, пока слитая жидкость будет показывать лишь слабощелочную реакцию. После этого осадку дают несколько раз осесть как следует (так как опасность разлагающего действия щелочи миновала), переносят на фильтр и промывают до исчезновения щелочной реакции и реакции на  $\text{SO}_4^{--}$ -ион. Отжатый осадок сушат в эксикаторе при обыкновенной температуре. Выход 50—70%.

**С в о й с т в а.**  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  представляет собой кристаллический порошок с несомненно определенным содержанием воды. В сухом виде более устойчив, чем в мокром. Сухой синий гидрат окиси, если он совершенно чист, остается без изменения до  $85^\circ$ , выше этой температуры переходит в оливково-зеленый гидрат  $5\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , а при  $100^\circ$  — в бурый гидрат  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Частично растворим в крепких щелочах (0,78 г на 100 см<sup>3</sup> 34%-ного  $\text{NaOH}$  или 45%-ного  $\text{KOH}$ ).

#### б) Бурый гидрат окиси меди $3\text{CuO} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

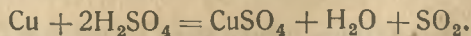
При постоянном помешивании вливают горячий раствор медной соли в горячий 10%-ный раствор едкого натра и нагревают смесь, пока осадок не сделается равномерно бурым (но не черным). Берут лишь небольшой избыток щелочи. Из солей меди более удобны для реакции нитраты или ацетаты, так как соответствующие соли щелочных металлов легче отмываются, чем сульфаты.

Осадок промывают декантацией и кипячением с водой, пока не исчезнет реакция на щелочь, затем переносят на фильтр и промывают на фильтре от щелочной соли. Сушат в паровом сушильном шкафу при  $100^\circ$ . Выход 85—95%.

**С в о й с т в а.** Бурый гидрат представляет собой аморфный порошок, легко растворяющийся в разбавленных кислотах. Бурый гидрат труднее растворим в аммиачном растворе, нежели голубой. При прокаливании переходит в черную окись.

### 100. Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

б) В лаборатории получается в качестве побочного продукта при добытии сернистого газа из металлической меди и концентрированной серной кислоты (стр. 53). Главная реакция идет по суммарному уравнению:



Кроме нее при более низких температурах идут также побочные процессы, ведущие к образованию сернистой и полусернистой меди, напр.  $\text{SO}_2 + 3\text{Cu} = 2\text{CuO} + \text{CuS}$ . Таким образом остаток от получения  $\text{SO}_2$  содержит кроме сульфата меди и непрореагировавшей металлической меди еще окись меди и сульфиды меди. Так как сульфиды меди лишь с трудом разлагаются серной кислотой, то прибавляют немного азотной кислоты,

которая дает нитрат, превращающийся затем обменным разложением с серной кислотой в серноокислую соль.

Работу ведут следующим образом. Содержимое колбы, оставшееся после выделения сернистого газа кипятят еще некоторое время до полного удаления  $\text{SO}_2$ . Если кислота была слишком концентрирована, то серноокислая соль меди выпадает в виде безводной соли в форме белого порошка; в более разбавленной кислоте выделяются светлоголубые осадки более бедных водой гидратов серноокислой меди. Большая часть соли вообще оказывается в осадке, так как в крепкой кислоте растворимость ее очень мала. Всю массу еще горячей выливают в фарфоровую чашку подходящего объема, и ополаскивают колбу  $500 \text{ см}^3$  горячей воды.

К еще не остывшей жидкости прибавляют постепенно такое количество концентрированной азотной кислоты, пока раствор не станет прозрачным, и фильтруют через большой складчатый фильтр в другую чашку. При охлаждении соль выкристаллизовывается. Выделившиеся кристаллы отсасывают через воронку со стеклянным фильтром (или воронку с шариком) и перекристаллизовывают. Отфильтрованные и отжатые кристаллы сушат на воздухе. Выход — около 80%. Концентрируя маточный раствор, можно получить новую порцию кристаллов.

**С в о й с т в а.**  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в больших триклинических кристаллах сине-голубого цвета. В сухом воздухе медленно выветривается с поверхности. При  $100^\circ$  переходит в тетра-, при  $105^\circ$  в три- и при  $117^\circ$  — в моногидраты, окрашенные в более светлые голубые цвета. При  $220^\circ$  теряет воду полностью и переходит в белый порошок безводной соли  $\text{CuSO}_4$ . При длительном кипячении водных растворов постепенно гидролизует, с выделением основных солей ( $2\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ).

**б) Безводная серноокислая медь  $\text{CuSO}_4$**  получается при нагревании мелкокристаллической  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в плоской чашке на песчаной бане до  $220^\circ$ , но не выше, при постоянном перемешивании. Полученный белый порошок безводной соли растирают горячим в горячей ступке и быстро переносят в нагретую баночку. Если остаток окрашен в серый цвет, то это — признак перехода в основную соль, наступающего уже при  $230^\circ$ . При  $653^\circ$  начинается распад на  $\text{CuO} + \text{SO}_3$ , который завершается нацело при  $720^\circ$ . Быстрого обезвоживания соли можно достичь нагреванием в разреженном пространстве; температуру при этом можно увеличить до  $250^\circ$ . Работу ведут в эксикаторах с электрическим нагревом.

**С в о й с т в а.**  $\text{CuSO}_4$  — белый кристаллический порошок, в высшей степени гигроскопичный. При поглощении воды или аммиака окрашивается в голубой цвет.

### 101. Двойная серноокислая соль окиси меди и аммония $\text{CuSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Получается аналогично соответствующей соли магния, цинка, железа и других двухвалентных металлов при кристаллизации смеси растворов простых солей. По Бильцу растворяют при нагревании в  $40 \text{ см}^3$  воды 25 г чистого медного купороса и 13, 25 г серноокислого аммония. При охлаждении выкристаллизовываются большие светлоголубые кристаллы моно-

клинической системы. Согласно координационной теории формула их  $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_6(\text{SO}_4 \text{NH}_4)_2$ . С едкой щелочью раствор их дает осадок гидроокси меди.

Из маточного раствора путем сгущения последнего можно получить новую порцию кристаллов.

## Серебро.

### 102. Переработка серебрянных остатков.

Под серебрянными остатками разумеют все те содержащие серебро остатки, которые получают в лабораториях при тех или иных работах; особенно большое количество таких остатков дает практика аналитической химии. Все они, как заключающие серебро в растворе, так и в осадке, могут собираться вместе, и после накопления их в достаточном количестве подвергаться переработке по следующему методу<sup>1</sup>:

Первая операция заключается в выпаривании остатков на водяной бане досуха, без предварительного их фильтрования. Полученный сухой остаток обливается затем соляной кислотой, к которой прибавлено несколько граммов бертолетовой соли, и кипятится до тех пор, пока не прекратится выделение хлора. Все серебро при этом переходит в хлорид; бромистое или иодистое серебро, заключающееся в остатках переводится в хлорид выделяющимся хлором. Полученному осадку дают осесть, сливают с осадка жидкость и промывают с поверхности декантацией водой. Влажный остаток смешивают затем с цинковой пылью или гранулированным цинком, обливают водой, подкисляют несколькими каплями серной или соляной кислоты и оставляют стоять в течение 12 час. Цинк вытесняет при этом серебро, а также другие металлы. После этого механически удаляют оставшиеся неизменными куски цинка и нагревают остаток с разбавленной серной или соляной кислотой до полного растворения остатков цинка. Полученный черно-серый осадок серебра хорошо промывают горячей водой, после чего растворяют при нагревании в разбавленной азотной кислоте. Фильтруют раствор от нерастворившегося остатка и осаждают серебро соляной кислотой (но не раствором поваренной соли). Примеси других металлов, восстановленных цинком, остаются при этом в растворе, а осадок содержит, если осаждение велось из достаточно разбавленного и горячего раствора, только хлористое серебро. Из очень концентрированных холодных растворов может осесть также немного хлористого свинца. Осадок отфильтровывают и тщательно промывают теплой водой, если необходимо, сушат.

Восстановление хлористого серебра можно вести как мокрым, так и сухим путем.

#### а) Восстановление сухим путем:

6 вес. частей сухого хлористого серебра растирают в ступке с 3 вес. частями кальцинированной соды и 1 вес. частью азотнокислого калия. При небольшом количестве смеси спавление можно вести в самодельном уголь-

<sup>1</sup> Bornemann, Anorgan. Präparate.

ном тигле, приготовленном следующим образом: достаточно длинный цилиндрический кусок древесного угля распиливают на две части, в середине каждой части делают по углублению и от одного из них просверливают снаружки неширокий канал. В углубление вносят смесь и обе угольные половинки соединяют, скрепляя их проволокой. Закрепляют все сооружение в штатив и направляют пламя паяльной горелки таким образом, чтобы через просверленный канал оно достигало сплавляемой массы. Реакция протекает по уравнению:



Селитра способствует плавлению и окисляет примеси неблагородных металлов, окислы которых шлакуются с избытком соды. По окончании сплавления, проволоку осторожно снимают, разнимают обе половинки угля и выливают расплавленную смесь в холодную воду, чтобы получить гранулированное серебро, после чего кипятят его с водой для удаления приставших частиц шлака.

Большие количества смеси плавят в шамотовых тиглях, причем смесь вносят по частям в уже раскаленный тигель. Когда тигель наполнен, его сверху закрывают нагретой крышкой и сильно накаливают, чтобы вызвать сплавление серебра (температура плавления серебра  $962^\circ$ ). Получить гранулированное серебро таким путем однако довольно трудно, так как этому препятствует большое количество шлака, которое в угольном тигле задерживается пористыми угольными стенками.

Тигель обычно приходится разбивать и кипятить хорошо с водой, подкисленной серной кислотой.

#### б) Восстановление серебра мокрым путем.

Чистое хлористое серебро (в этом случае оно может быть невысушенным) взбалтывают в воде, приливают раствора едкого натра и нагревают до кипения, прибавляя от времени до времени небольшие кусочки виноградного сахара. Конец реакции узнают, отфильтровав пробу смеси, промыв хорошо осадок на фильтре, и растворив его при нагревании в чистой свободной от хлора азотной кислоте; если раствор окажется прозрачным, то реакцию нужно считать законченной. При этом реакционная смесь должна однако до конца оставаться щелочной. Нужно избегать также избытка виноградного сахара. Массу отфильтровывают, промывают горячей водой до исчезновения щелочной реакции и сушат при  $100^\circ$ .

Серебро получается в виде серого зернистого порошка.

### Цинк.

#### 103. Очистка цинка.

Технический цинк в качестве примесей может содержать S, P, As, C, Pb, Fe, Sb, Cd и пр.

1. Очистка цинка от мышьяка<sup>1</sup> ведется следующим образом: цинк расплавляют и в расплавленную массу вносят маленькими кусочками безводный хлористый магний, погружая его в сплав. Мышьяк при этом переходит в треххлористый мышьяк, который и улетучивается:

<sup>1</sup> L'N ô t e, Compt. Rend., 98, 1491 (1884).

$2\text{As} + 3\text{MgCl}_2 = 2\text{AsCl}_3 + 3\text{Mg}$ ; (пары  $\text{AsCl}_3$  очень ядовиты, поэтому работу производят под тягой) часть цинка при этом также входит в реакцию и благодаря этому теряется. Выделяющийся свободный магний входит в сплав с цинком. Такой сплав находит себе применение при получении свободного от мышьяка водорода. Для получения сплава на 1 кг цинка требуется около 15 кг  $\text{MgCl}_2$ .

2. Очистка цинка от S и P и посторонних металлов достигается путем сплавления цинка с селитрой, причем S окисляется в  $\text{SO}_2$ , железо—в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Pb—в  $\text{PbO}$ ; P—в  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Газы и пары улетучиваются, а нелетучие окислы образуют с продуктом восстановления селитры—главным образом  $\text{KNO}_2$ —шлак, который всплывает на поверхность жидкого цинка и может быть легко удален. Часть цинка также шлакуется и при этом конечно теряется.

3. Получение химически чистого цинка сводится к комбинации первых двух способов. 500 г цинка расплавляют в шамотовом тигле и в жидкую массу вводят постепенно 5 г сухого мышьяка. Мышьяк, сурьма, окись цинка переходят при этом в летучие продукты, например  $2\text{As} + 3\text{NH}_4\text{Cl} = \text{AsCl}_3 + 3\text{NH}_3 + \text{AsH}_3$  или  $\text{ZnO} + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  и т. д. Затем нагрев увеличивают и вводят постепенно небольшими порциями 10 г сухой калийной селитры, которая окисляет S, P и посторонние металлы, причем часть продуктов окисления улетучивается, часть переходит в шлак. После этого снова вводят 5 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  для перевода образовавшейся окиси цинка в хлорид. Ждут пока шлак не затвердеет, снимают его и выливают цинк в воду; цинк при этом гранулируется. Полученные гранулы вынимают из воды, дают последней стечь, а гранулы высушивают. Определив вес полученного металла, смешивают его с  $\frac{1}{4}$  по весу сухой калийной селитры и загружают смесь в шамотный тигель, нашлаивая на дно тигля и поверх смеси селитры с цинком слой чистой селитры.

Тигель подвергают сильному накалу, пока смесь не начнет плавиться и гореть. Как только горение прекратится, реакцию можно считать законченной, все посторонние металлы окислились и зашлаковались. Снова дают шлаку затвердеть, снимают его и гранулируют цинк. Цинк высушивают и вносят в тигель, в котором предварительно расплавляют кальцинированную буру. Бура растворяет образовавшуюся на поверхности металла пленку окисла и дает возможность равномерно расплавить весь металл. Этот метод дает выход не свыше 50%, так как цинк при этом слишком сильно окисляется.

Проба на чистоту: а) Присутствие мышьяка определяют или в приборе Марша, или, проще, следующим образом: в пробирку бросают кусочек цинка, обливают разбавленной соляной кислотой (1:1) и тотчас же вставляют в отверстие пробирки кусочек фильтра, смоченного каплей концентрированного раствора азотнокислого серебра (1:1). Если в цинке содержится мышьяк, то образующийся при взаимодействии с соляной кислотой мышьяковистый водород ( $3\text{Zn} + 2\text{As} + 6\text{HCl} = 3\text{ZnCl}_2 + \text{AsH}_3$ ) дает на бумажке желтое пятно (благодаря образованию  $\text{Ag}_3\text{As}(\text{NO}_3)_6$ ).

которое при смачивании водой окрасится в черный цвет (выделение металлического серебра).

б) 100 г цинка обливают в колбочке 75 см<sup>3</sup> чистой разбавленной серной кислоты (1 объем конц. серной кислоты на 3 объема воды) и тотчас же закрывают колбу пробкой с клапаном Бунзена. После прекращения выделения водорода не должно оставаться нерастворившегося черного остатка (от свинца).

в) Прозрачный раствор цинка в серной кислоте должен окрашиваться 1-2 каплями нормального раствора перманганата в ясный розовый цвет. В противном случае раствор содержит закисное железо.

г) При приливании избытка аммиака раствор цинка в серной кислоте не должен ни окрашиваться в голубой цвет (от Cu), ни давать мути (от Sn или Pb), а оставаться бесцветным и прозрачным.

#### 104. Хлористый цинк $ZnCl_2$ .

Безводный хлористый цинк можно получить или хлорированием чистого металлического цинка при высокой температуре (аналогично алюминию), или путем разложения комплексной соли хлористого цинк-аммония  $3NH_4Cl \cdot ZnCl_2 = [ZnCl_5](NH_4)_3$  при нагревании.

1. Из  $Zn + Cl_2$ . Чистым металлическим цинком наполняют фарфоровые лодочки и вдвигают их в хорошую тугоплавкую трубку, которую вставляют затем в трубчатую печь. Один конец трубки соединяют с баллоном хлора или аппаратом, в котором получают хлор, последний пропускают предварительно через ряд промывалок с крепкой серной кислотой. Другой конец трубки соединяют с приемником для конденсации сублимирующегося хлористого цинка; в качестве приемника удобно брать сразу препаративную банку, к которой пригоняют хорошую пробку с двумя отверстиями: через одно вставляют конец реакционной трубки, через другое — газоотводную трубку. Приемник охлаждают снаружи охладительной смесью. Сначала сильным током хлора вытесняют из аппарата весь воздух, после чего только начинают нагревать трубку. При температуре красного каления начинается реакция, заметная по огненным вспышкам на поверхности цинка. При достаточном нагреве образовавшийся хлористый цинк начинает возгораться и конденсируется в приемнике. По окончании реакции нагрев прекращают и по охлаждению вытесняют хлор из аппаратуры током сухого воздуха. Затем отнимают приемник и тотчас же герметически его закупоривают.

2. Из  $[NH_4]_3[ZnCl_5]$ . Высушенные при 100° кристаллы хлористого цинк-аммония (получение этого препарата см. 147) измельчают в тонкий порошок и сушат несколько дней в эксикаторе сначала над серной кислотой, а затем над фосфорным ангидридом. Необходимо достичь абсолютной сухости препарата. Сухой порошок распределяют по нескольким фарфоровым лодочкам, которые вставляют затем в хорошую тугоплавкую трубку, помещаемую в трубчатую печь. Через трубку пропускают ток совершенно сухого хлороводорода и, когда воздух из трубки будет вытеснен, начинают в высшей степени осторожно и постепенно нагревать трубку. Начинается разложение  $(NH_4)_3[ZnCl_5] = 3NH_4Cl + ZnCl_2$ , причем нашатырь улетучивается с током хлороводорода. Если температуру не поднимать выше

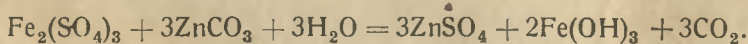
200°, то  $ZnCl_2$  остается в виде белого порошка. При 300° хлористый цинк начинает плавиться, застывая при охлаждении в просвечивающую массу, наподобие фарфора. При температуре красного каления (730°) хлористый цинк возгоняется. Поэтому, если хотят получить сублимированный хлористый цинк, конец тугоплавкой трубки соединяют с приемником, как по 1).

**С в о й с т в а .** Безводный хлористый цинк в высшей степени гигроскопичен и расплывается на воздухе. Поэтому его надо тщательно предохранять от влаги. Чистый препарат совершенно белого цвета, и получаемое иногда серое окрашивание обусловлено обугливанием примесей органических веществ. При возгонке на воздухе частично образуется основная соль  $4 ZnCl_2 + O_2 = ZnO \cdot ZnCl_2$ ; главная масса возгоняется без изменения.

### 105. Цинковый купорос $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ .

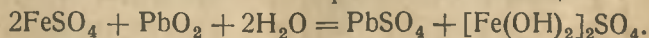
Переработка растворов из аппарата Киппа.

При получении водорода взаимодействием цинка с серной кислотой в качестве второго продукта в растворе получается серноокислый цинк, обычно загрязненный целым рядом примесей. Для очистки его и выделения в виде кристаллогидрата применим следующий метод. К слитому из аппарата Киппа и профильтрованному раствору прибавляют химически чистого цинка в таком количестве, чтобы часть его осталась нерастворенной, и оставляют стоять несколько часов, все время перемешивая массу. Все металлы, менее электроположительные, чем цинк, а также оставшийся в растворе мышьяк осаждаются. Раствор отфильтровывают и насыщают хлором для перевода солей двухвалентного железа в соли трехвалентного. Избыток хлора удаляют затем кипячением. После этого берут 20 см<sup>3</sup> раствора, нагревают до кипения и осаждают раствором чистой соды; осадок (основная соль углекислого цинка:  $2ZnSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O = [Zn(OH)_2CO_3 + 2Na_2SO_4 + CO_2]$ ) отфильтровывают и хорошо промывают до исчезновения реакции на Na. Влажный еще осадок вносят в оставшийся раствор, дают раствору прокипеть и оставляют стоять на водяной бане по крайней мере в течение 2 час., постоянно помешивая (механическая мешалка). Все окисное железо должно при этом осесть в виде гидрата окиси:



Берут профильтрованную пробу и пробуют на железо желтой кровяной солью. Если при этом получается синий осадок или синее окрашивание, продолжают нагревать дальше, а в случае надобности, повторяют еще раз всю процедуру отделения железа.

Для отделения железа может быть применен также другой метод, а именно: в отфильтрованный от цинка раствор прибавляют маленькими порциями кашицу из двуокиси свинца ( $PbO_2$ ) и воды до тех пор, пока фильтрат не станет свободным от железа; при этом осаждаются основная серноокислая соль окиси железа и серноокислый свинец:



Этот метод удобен тем, что можно избежать работы с хлором. Однако рекомендуется убедиться в том, что свинец не перешел в раствор, для чего берут

отфильтрованную пробу раствора, подкисляют, пропускают  $\text{H}_2\text{S}$ : не должен появляться осадок  $\text{PbS}$ . В противном случае приходится действовать еще раз чистым цинком.

Осадив тем или иным способом железо, раствор фильтруют, немного подкисляют и концентрируют до кристаллизации. Полученные кристаллы отсасывают и сушат на воздухе между фильтровальной бумагой.

Испытание цинкового купороса на чистоту.  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  не должен содержать хлоридов и при взбалтывании твердой соли со спиртом не должен отдавать последнему серной кислоты. От примеси хлорида и серной кислоты можно освободиться путем простой перекристаллизации.

Далее, при насыщении раствора цинкового купороса аммиаком не должно появляться никакого осадка или мути даже при длительном стоянии на воздухе. Подкисленный раствор не должен давать осадка с  $\text{H}_2\text{S}$ . И, наконец, раствор не должен давать реакции на железо.

**С в о й с т в а.**  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в бесцветных ромбических призмах, медленно выветривающихся на воздухе. Растворимость при  $100^\circ$  почти в шесть раз больше, чем при  $0^\circ$ . При нагревании цинковый купорос плавится в кристаллизационной воде, постепенно переходя в шестиводную соль. Последнюю можно получить также, кристаллизуя растворы сернокислого цинка при температуре от  $39$  до  $70^\circ$ . Выше  $70^\circ$  получается моногидрат, а выше  $200^\circ$  (на воздухе — при  $260$  —  $270^\circ$ , в вакууме — при  $210^\circ$ ) — безводная соль. При яркочерном калении  $\text{ZnSO}_4$  распадается на  $\text{ZnO}$  и  $\text{SO}_3$ .

#### 106. Двойная соль сернокислого цинка и калия (аммония)



В насыщенный при  $100^\circ$  раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  прибавляют эквимолярное количество цинкового купороса, растворимость которого значительно больше, чем сульфатов калия или аммония.

Сернокислый цинк-калий имеет довольно большую растворимость, поэтому раствор концентрируют до кристаллизации и затем охлаждают.

Аммонийная соль, наоборот, растворима значительно меньше и выпадает в виде мелкокристаллического осадка тотчас же после смещения. Для получения крупных кристаллов при приготовлении раствора сернокислого аммония исходят из двойного против насыщения количества воды. Долго кипятить растворы аммонийноцинковой соли не следует, так как может отщепиться аммиак.

**С в о й с т в а.**  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  образует моноклинические кристаллы, изоморфные со всеми остальными солями типа шенитов (стр. 102); кристаллы в большинстве случаев непрозрачны и окрашены в белый цвет.  $(\text{NH}_4)_2\text{Zn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в той же форме, но кристаллы более тверды и имеют вязущий вкус. Прозрачны или белы.

Выход в обоих случаях — от 80 до 90%. При перекристаллизации получают очень большие потери, поэтому для получения очень чистого препарата необходимо брать чистые исходные продукты.

## Ртуть.

## 107. Переработка ртутных отходов.

В каждой химической лаборатории, особенно аналитической, накапливается достаточное количество ртутных остатков, в виде растворов или осадков, которые нужно собирать с целью обратного выделения из них ценного металла. Из осадков встречаются главным образом сернистая ртуть, окись ртути и каломель; растворы содержат обычно азотнокислую ртуть и сулему, иногда иодистые соединения. Прежде чем начинать переработку, необходимо по возможности тщательно удалить попавшую в остатки фильтровальную бумагу.

## 1. Переработка на металлическую ртуть.

Способ Таверна<sup>1</sup>. Ртутные остатки выпаривают досуха, обливают полученный остаток технической соляной кислотой и прибавляют железных стружек или опилок, после чего смесь нагревают на водяной бане до тех пор, пока профильтрованная проба не перестанет давать с сероводородом осадка  $\text{HgS}$ . Железо вытесняет все электроотрицательные металлы, как например:  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Bi}$  и р т у т ь. Осадок отфильтровывают, промывают водой и хорошо высушивают. Главная масса состоит из ртути и избытка железа. Если этот осадок подвергнуть дистилляции, то будет перегоняться почти одна чистая ртуть, температура кипения которой  $360^\circ$ .

Перегонку ртути лучше всего производить в вакууме.

## 2. Переработка на окись ртути.

Ртутные остатки после предварительного выпаривания нагревают с азотной кислотой до тех пор, пока все не растворится. Выпаривают досуха, обрабатывают водой и фильтруют. В остатке может быть оловянная и сурьмяная кислоты. Фильтрат выпаривают и окисляют концентрированной царской водкой, после чего снова выпаривают досуха. К остатку прибавляют горячей воды и столько соляной кислоты, чтобы после фильтрации жидкость имела слабокислую реакцию. Кислый фильтрат осаждают сероводородом и нагревают затем полученные сульфиды (предварительно отфильтровав от жидкости) в течение получаса с многосернистым аммонием. Затем отфильтровывают осадок, промывают и нагревают со слабой соляной кислотой, пока не прекратится выделение сероводорода. Декантируют и промывают до исчезновения кислой реакции. Остаток представляет собой сернистую ртуть с примесью небольшого количества серы. Его растворяют в царской водке, выпаривают досуха, растворяют сухой остаток в воде, фильтруют и осаждают едкой щелочью окись ртути. Промывают хорошо водой и высушивают.

$\text{HgO}$  получается в виде желтого или красного осадка; различные цвета обусловлены различной величиной кристаллов: красная окись ртути микрокристаллична и при растирании в более тонкий порошок

<sup>1</sup> Chem. Ztrbl., 1914, II, 121.

желтеет. Желтые осадки получаются при осаждении щелочами на холоду, красные — при осаждении содой и последующем кипячении. Красная окись ртути не изменяется при взбалтывании с раствором щавелевой кислоты, желтая же переходит в соответствующую щавелевоокислую соль  $\text{Hg}(\text{C}_2\text{O}_2)_2$ .

При испытании на чистоту полученной окиси ртути обращают внимание на то, чтобы препарат не содержал хлорида или щелочей и нелетучих примесей.

$\text{HgO}$  при нагревании возгоняется, разлагаясь при этом на ртуть и кислород.

### 3. Переработка на хлорную ртуть (сулему).

По Эрмману ртутные остатки обрабатываются при кипячении царской водкой (из технической соляной и азотной кислот), после чего выпариваются досуха на водяной бане. Чашку с остатками от выпаривания накрывают затем большой воронкой (шейкой вверх) и нагревают осторожно на песчаной бане маленьким огнем. Хлорная ртуть при этом медленно возгоняется и осаждается на верхних частях воронки в виде красивых кристаллов. Нагрев необходимо регулировать таким образом, чтобы верхняя часть воронки оставалась все время холодной; если нагревать слишком сильно, то пары хлорной ртути будут улетучиваться через шейку. Вместо воронки можно брать совершенно чистую снаружи фарфоровую чашку, ставя ее на чашку с остатками и наполняя прохладной водой. Кристаллы сулемы оседают на внешней стороне чашки. Не следует наполнять чашку слишком холодной водой, иначе она будет покрываться снаружи влагой.

От полученного сырого продукта отделяют (в зависимости от степени чистоты)  $\frac{1}{10}$  или  $\frac{1}{5}$  часть, растворяют ее в горячей воде, осаждают едким натром. Отфильтровав, промыв и высушив выпавшую желтую окись ртути, прибавляют ее к остатку сулемы и хорошо всю смесь растирают. При этом все посторонние летучие хлористые соединения, которые могли возгоняться вместе с хлорной ртутью при первоначальной ее сублимации и загрязнить ее, переходят в нелетучие окислы, например:  $6\text{FeCl}_3 + 3\text{HgO} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{HgCl}_2$ . Таким образом получают обратно столько же сулемы, сколько было введено  $\text{HgO}$ . При этом получается также немного хлорокиси ртути ( $\text{HgCl}_2 + \text{HgO} = \text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ ), окрашивающей смесь в серый или черный цвет. Смесь переносят затем на дно объемистой колбы, горло которой прикрывают часовым стеклом, и нагревают на песчаной бане на маленьком огне. Хлорная ртуть возгоняется и конденсируется в верхних частях колбы. По окончании возгонки вышибают дно колбы, проводя чем-нибудь мокрым по горячему еще дну, и вытряхивают сулему на бумагу.

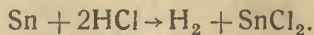
$\text{HgCl}_2$  образует белые ромбические призмы, легко растворимые в воде, спирте и эфире. Температура плавления и возгонки  $265-288^\circ$ . Температура кипения  $303-307^\circ$ . Очень ядовита. Исследование на чистоту производят следующим образом: 1) чистая сулема возгоняется без остатка; 2) 1 г  $\text{HgCl}_2$  должен растворяться нацело в 25 г эфира; 3) при полном осаждении сулемы сероводородом фильтрат при выпаривании не должен давать никакого весомого остатка.

## Олово.

## 108. Получение чистого препарата олова.

Техническое олово в качестве примесей содержит обычно медь, цинк, свинец, железо, сурьму, мышьяк, серу, углерод. Лабораторный метод очистки основан на переводе олова в чистую окись олова и последующем ее восстановлении обратно в металлическое олово.

Продажное гранулированное олово обливают чистой конц. соляной кислотой, применяя такое ее количество, чтобы часть олова осталась не растворенной, т. е. меньше, чем это следует из расчета, согласно уравнению:



Реакцию ведут в колбе, закрывая ее гидравлическим затвором или пробкой с клапаном Бунзена, для того чтобы предохранить хлористое олово от окисления кислородом воздуха. Нерастворимыми остаются небольшое количество олова, посторонние металлы, уголь и часть мышьяка; остальная часть As, а также S улетучиваются в виде водородных соединений. По окончании реакции быстро фильтруют, нагревают фильтрат до кипения и осаждают олово в виде  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  содой, аммиаком или углекислым аммонием. Полученный осадок весьма трудно отмывается, так как при промывании он остудневает и становится нефилтруемым, поэтому промывку ведут декантацией столько раз, сколько это возможно. Если осадок все же остается слизистым, то его обрабатывают азотной кислотой при нагревании: закисное олово переходит при этом в окисное ( $\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Sn}(\text{OH})_4 + 2\text{NO}_2$ ), примеси гидроокисей цинка и железа растворяются, и осадок становится фильтруемым. Его промывают еще раз декантацией, фильтруют и сильно просушивают, так что получается метаоловянная кислота:  $\text{Sn}(\text{OH})_4 = \text{SnO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Можно также осадок перевести прокаливанием в окись  $\text{SnO}(\text{OH})_2 = \text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; и в том и в другом случае полученный продукт, прежде чем подвергать восстановлению, растирают в тонкий порошок.

Восстановление окиси олова можно вести самым различным образом: 1) окись олова загружают в тигель Розе и восстанавливают при слабо-красном калении в токе чистого водорода; 2) порошок окиси олова смешивают с  $\frac{1}{3}$  по весу сахарного угля и  $\frac{1}{5}$  углекислого аммония, загружают в тигель, который прокалывают затем до начинающегося белого каления.

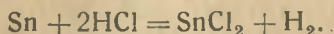
После восстановления олово переплавляют под бурой: сначала расплавляют в шамотовом тигле чистую кальцинированную буру и затем прибавляют металл. После расплавления всей массы дают тиглю охладиться, разбивают его и отмывают горячей водой полученный порошок металла от буры. Выход—60—70%.

**С в о й с т в а.** Чистое олово в интервале температур от  $+18$  до  $+161^\circ$  представляет собой серебристо-белый блестящий металл, уд. веса 7,287, обладает тетрагональной кристаллической структурой и может быть расплюсчен в тончайшие листы—станиоль. При сгибании кусков олова наблюдается своеобразный треск. Ниже  $+18^\circ$  металлическое олово метастабильно, в этих условиях устойчиво серое аморфное олово; про-

цесс превращения можно вызвать, заражая металлическое олово устойчивой формой. При  $-15^{\circ}$  превращение идет уже со значительной скоростью. Выше  $+161^{\circ}$  стабильна ромбическая кристаллическая модификация, олово становится хрупким и при  $200^{\circ}$  легко может быть истерто в порошок. Темп. пл.  $231,5^{\circ}$ . Темп. кип.  $1100^{\circ}$ , по Руффу  $2218^{\circ}$ . Олово разлагает воду при красном калении, растворяется в соляной кислоте и царской водке, образуя хлориды; азотная кислота окисляет его в не растворимую в воде оловянную кислоту.

### 109. Хлористое олово.

а) Кристаллогидрат  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  выделяется при кристаллизации растворов хлористого олова, получаемых растворением олова в концентрированной соляной кислоте:



Если исходят из чистого олова, то берут избыток кислоты, если же олово загрязнено (обычное техническое олово), то кислоты берут меньше, чем следует по теории (стр. 133) для полного растворения. Олово растворяется в соляной кислоте очень медленно; чтобы ускорить процесс, растворение ведут в платиновых чашках или вводят в раствор кусок платиновой жести:  $\text{Sn} + \text{Pt}$  образуют гальваническую пару, и процесс ускоряется. К концу реакции раствор нагревают на водяной бане, особенно если брали избыток кислоты, с которым  $\text{SnCl}_2$  может дать комплексное соединение  $\text{H}_2(\text{SnCl}_4)$ . Следует также опасаться окисления хлористого олова в 4-валентное хлорное олово:  $2\text{SnCl}_2 + 4\text{HCl} + \text{O}_2 = 2\text{SnCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , наступающее обычно, когда все олово растворится. В присутствии олова реакция идет в обратном направлении:  $\text{SnCl}_4 + \text{Sn} = 2\text{SnCl}_2$ . Поэтому предпочитают работать с избытком олова или же ведут реакцию без доступа воздуха.

По окончании реакции раствор разбавляют и фильтруют и фильтрат концентрируют до кристаллизации на водяной бане, прибавляя для восстановления могущего образоваться  $\text{SnCl}_4$  чистого металлического олова. Растворы хлористого олова легко дают пересыщение, благодаря тому что они очень густы и сиропообразны. Поэтому по охлаждении бросают затравку в виде готового кристалла  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Полученные кристаллы отсасывают, отпрессовывают и сушат при обыкновенной температуре между листами фильтровальной бумаги.

Свойства:  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в больших прозрачных столбиках, иногда табличках, моноклинической системы. Постоянен на воздухе, плавится уже при  $403^{\circ}$  в своей кристаллизационной воде. При повышении температуры или при разрежении обезвоживается. Прекрасно растворяется в воде — до 300% при  $15^{\circ}$ . В растворе гидролизует, особенно при разбавлении.

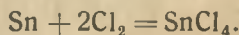
б) Безводное хлористое олово может быть получено подобно  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{AlCl}_3$ , при нагревании чистого олова в токе хлороводорода [методика совершенно аналогична синтезу 88, (2)]. Можно исходить также из кристаллогидрата, который загружают в хорошую тугоплавкую трубку и нагревают в токе хлороводорода при температуре несколько

выше 100° до тех пор, пока не будет удалена вся кристаллизационная вода. Затем увеличивают нагрев до красного каления и дистиллируют SnCl<sub>2</sub> в соединенный с трубкой приемник (температура плавления SnCl<sub>2</sub> 603—606°). Расплавляя затем безводный хлорид, переносят его в тугоплавкую реторту или наполняют последнюю кусками твердой массы, причем шейку реторты подводят в чашку, прикрываемую сверху второй чашкой, опрокинутой дном кверху. Температура нагрева должна быть выше 600°, поэтому реторту следует тщательно обмазать асбестовой массой или глиной и обмотать затем проволокой; точно так же шейку реторты, для того чтобы в ней не конденсировался продукт, необходимо все время обогревать. Не следует вести дистилляцию до конца, иначе могут перейти также и примеси, например FeCl<sub>3</sub>, кроме того при очень длительной работе может образоваться хлорокись олова:  $2\text{SnCl}_2 + \text{O}_2 = \text{SnCl}_2 \cdot \text{SnO}$ .

**С в о й с т в а.** SnCl<sub>2</sub> образует просвечивающую почти белую массу с маслянистым блеском и раковистым изломом. Плавится при 250° и кипит при 603—606°, частично при этом разлагаясь. В твердом состоянии довольно постоянно на воздухе. Легко растворяется в воде, спирте, эфире.

### 110. Хлорное олово SnCl<sub>4</sub>.

По Б и л ь ц у хлорное олово получают хлорированием расплавленного металлического олова:



60 г олова загружают в тугоплавкую тубулированную реторту, соединенную с форштосом либиховского холодильника и служащей в качестве приемника колбой Вюрца, к отводной трубке которой присоединена для защиты от влаги хлоркальциевая трубка. Через тубус реторты подводят сухой ток хлора. Нагрев олово до расплавления, пропускают над поверхностью расплавленного металла сильный ток хлора (трубку, подводящую хлор, опускают до самой поверхности металла). Образующееся хлорное олово испаряется и, конденсируясь в холодильнике, собирается в приемнике в виде легкоподвижной жидкости, окрашенной благодаря растворенному в ней хлору в желтый цвет. Жидкость эта бывает иногда очень мутной, благодаря образованию гидрата хлорного олова, в случае если в аппарате были следы влаги. По окончании перегонки к дистилляту прибавляют несколько кусочков олова и оставляют приемник закрытым до следующего дня, чтобы дать возможность растворенному хлору соединиться с оловом. Но может наступить и другая реакция:  $\text{SnCl}_4 + \text{Sn} = 2\text{SnCl}_2$ , причем хлористое олово при последующей дистилляции не перегоняется и может быть отделено.

Сырой продукт перегоняют над несколькими кусочками станиоля. Первые капли отбрасывают. Если дистиллят не вполне прозрачен, то его опять оставляют стоять со станиолем до следующего дня и повторяют перегонку. Температура кипения хлорного олова 113,5—114°. Препарат сохраняют в запаянной склянке.

Если олово содержит железо, то дистилляцию не следует доводить до конца, иначе будет переходить FeCl<sub>3</sub>. Продукт содержащий железо

можно очистить, смешивая хлорное олово с двухкратным количеством конц. серной кислоты и ректифицируя. Так как хлор, а также  $\text{SnCl}_4$  сильно разъедает корковые пробки, последние следует предварительно парафинировать.

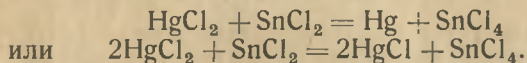
**С в о й с т в а.**  $\text{SnCl}_4$  образует легкоподвижную бесцветную жидкость, сильно преломляющую свет и дымящую на воздухе, благодаря образованию твердых белых гидратов хлорного олова. Удельный вес 2,37 при  $0^\circ$ . Темп. пл. —  $33^\circ$ , темп. кипения  $113,9 - 114,5^\circ$ .

### 111. Гидраты хлорного олова $\text{SnCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{SnCl}_4$ , притягивая влагу, переходит на воздухе в водную соль  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , образующую моноклинические кристаллы, которые плавятся при  $80^\circ$  в кристаллизационной воде и переходят в вакууме в  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Пятиводная соль  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  образуется при смешении хлорного олова с соответствующим формуле количеством воды. Реакция идет с большим разогреванием. Сначала получается сиропобразная жидкость, затвердевающая при охлаждении в бесцветную кристаллическую массу.

Более обычен следующий метод приготовления: исходят из готового раствора хлористого олова или готовят таковой из олова и соляной кислоты (стр. 134) и насыщают его газообразным хлором. Избыток хлора удаляют затем кипячением. Конец реакции узнают по исчезновению хлористого олова: раствор не должен мутиться от прибавления хлорной ртути:



Полученный раствор хлорного олова концентрируют до тех пор, пока проба жидкости не начнет при охлаждении выделять кристаллов. Тогда раствору дают кристаллизоваться, быстро отсасывают полученные кристаллы, сушат между фильтровальной бумагой и быстро пересыпают в хорошо закрывающуюся баночку. Если раствор слишком сконцентрировали и получили сиропобразную жидкость, то для того чтобы вызвать кристаллизацию, необходимо внести в раствор затравку в виде готового кристалла  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Дальнейшее нагревание сиропобразной жидкости нецелесообразно, так как может произойти разложение.

**С в о й с т в а.**  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  образует белые игольчатые кристаллы, плавящиеся около  $60^\circ$  в кристаллизационной воде и переходящие в вакууме в двухводную соль. Хорошо растворим в воде, но сильно при этом гидролизует.

### 112. Сернистое олово $\text{SnS}$ .

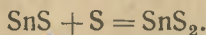
По Борнеману исходят из раствора хлористого <sup>олово</sup> цинка (приготовленного по № 109), имеющего слабокислую реакцию. Раствор вливают в колбу, закрываемую пробкой с двумя отверстиями. В одно из них вставляют газоподводную трубку, опуская ее в жидкость на 0,5 см, в другое — газотводную трубку с гидравлическим затвором. Газоподводную трубку соединяют с аппаратом Киппа и пропускают через рас-

твор ток сероводорода. Выпадает черновато-бурый осадок водного сернистого олова, формулы  $3\text{SnS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При доступе воздуха образуется частично серное олово  $\text{SnS}_2$  поэтому и нужно реакцию вести в отсутствие воздуха. Когда осаждение закончится, в чем убеждаются, испытывая отфильтрованную пробу на полноту осаждения, дают осадку осесть, промывают его декантацией, отсасывают и промывают еще раз на фильтре. Сушат в паровом шкафу, от времени до времени разбивая кусочки в порошок.

**С в о й с т в а.**  $\text{SnS}$  образует темный буро-черный порошок, плавящийся при  $1000^\circ$  и сублимирующийся при  $1090\text{—}1100^\circ$ . Пары его зеленого цвета, при конденсации дают тонкие с металлическим блеском листочки. Растворим в горячей соляной кислоте и сернистых щелочах.

### 113. Серное олово $\text{SnS}_2$ (сусальное золото).

По Б и л ь ц у для получения кристаллического продукта исходят из сернистого олова, нагревая его со смесью серы и хлористого аммония



Хлористый аммоний, повидимому, способствует образованию кристаллического продукта. Смесь готовят из половинного по весу количества серы и хлористого аммония и наполняют ею эрленмейеровскую колбочку такой емкости, чтобы она была загружена на  $\frac{3}{4}$  своего объема. Прикрыв колбу конусом из асбестового картона, нагревают в течение 2 час. на песчаной или воздушной бане.

После удаления избытка серы с парами хлористого аммония колбе дают охладиться и, разбив ее, отделяют образовавшееся серное олово от остальной массы отмучиванием водой.

По Б о р н е м а н у сначала получают осажденное серное олово, пропуская через слабоподкисленный раствор хлорного олова сероводород. Олово выделяется при этом в виде желто-бурого аморфного осадка. Осадок отфильтровывают, промывают сначала водой, затем спиртом и наконец эфиром и сушат в вакууме. При сушении на воздухе серное олово, благодаря гидролизу, теряет сероводород и окрашивается от образовавшихся окисульфидов в темный цвет. Осажденное серное олово растворяется в горячей соляной кислоте.

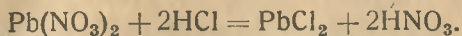
Для получения кристаллического препарата совершенно сухое серное олово нагревают в тиглоплавкой трубке в медленном токе сероводорода до начинающегося красного каления. Серное олово при этом сублимируется и осаждается на холодных частях трубки или в соединенном с трубкой приемнике (см. возгонку  $\text{AlCl}_3$ ).

**С в о й с т в а.** Кристаллическое серное олово (сусальное золото) образует нежные золотисто-желтые просвечивающие листочки или чешуйки, мягкие и жирные на ощупь. При нагревании темнеет до темно-бурого цвета, при охлаждении снова становится желтым. Кристаллическое  $\text{SnS}_2$  нерастворимо в горячей соляной кислоте, но растворяется в царской водке, в едких и сернистых щелочах. При прокаливании на воздухе переходит в окись.

## Свинец.

114. Хлористый свинец  $PbCl_2$ .

Готовят насыщенный на холоду раствор азотнокислого свинца (или уксуснокислого свинца) и осаждают его при охлаждении эквивалентным количеством конц. соляной кислоты (или насыщенным раствором поваренной соли). Выделяется белый кристаллический осадок хлористого свинца:

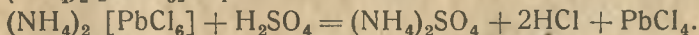


Осадку дают осесть, жидкость сливают и взбалтывают еще раз с менее холодной водой. После вторичного отстаивания и декантации полученный хлористый свинец кипятят с таким количеством воды, которое как раз достаточно для полного растворения  $PbCl_2$  при нагревании (в 100 г воды при 100° растворяется 3,3 г  $PbCl_2$ ). Когда все растворится, если нужно, фильтруют (через воронку для горячего фильтрования) и дают раствору медленно охладиться.  $PbCl_2$  выделяется в виде красивых блестящих ромбических иголок, которые затем после полного охлаждения отсасывают и промывают. В случае осаждения соляной кислотой, промывание производят спиртом, а при осаждении раствором поваренной соли — весьма малым количеством ледяной воды. Если хотят получить очень чистый препарат — перекристаллизовывают еще раз из горячей воды.

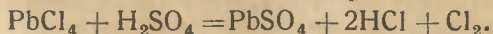
**С в о й с т в а.**  $PbCl_2$  в холодной воде растворим очень мало, в кипящей воде — примерно вчетверо больше. Лучше растворим в растворах щелочных хлоридов или в горячей конц. соляной или азотной кислоте. В спирте и эфире не растворяется. Плавится при 510°, застывая при охлаждении в кристаллическую массу. При плавлении на воздухе частично переходит в основную соль, окрашиваясь в желтый цвет. Возгоняется при 900°.

115. Хлорный свинец  $PbCl_4$ .

Получается при разложении комплексной свинцовохлористой соли аммония  $(NH_4)_2 [PbCl_6]$  серной кислотой:



По Бильцу около 20 г свинцовохлористого аммония размешивают механической мешалкой с 60 г конц. серной кислоты, охлаждаемой льдом. Через некоторое время выделяются бесцветные маслянистые капельки четыреххлористого свинца. Сливая несколько раз жидкость и размешивая остаток с новыми порциями серной кислоты, добиваются полного удаления сернокислого аммония и получают прозрачную маслянистую жидкость. При слишком длительном соприкосновении с серной кислотой, особенно если последняя недостаточно охлаждена, образуется сернокислый свинец, и выделяется свободный хлор:



**С в о й с т в а.**  $PbCl_4$  представляет собой тяжелую, сильно преломляющую свет, совершенно прозрачную жидкость, дымящую на воздухе. Легко разлагается с образованием  $PbCl_2 + Cl_2$ . При нагревании взрывает.

С небольшими количествами воды образует нестойкие гидраты, с большим количеством воды расщепляется гидролитически, образуя гидрат двуокиси свинца и хлороводород:  $\text{PbCl}_4 + (n + 2) \text{H}_2\text{O} = \text{PbO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl}$ .

### 116. Азотнокислый свинец $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ .

Получается из металлического свинца, окиси свинца или углекислого свинца, растворением их в азотной кислоте, причем для растворения металлического свинца употребляют концентрированную азотную кислоту и реакцию ведут при нагревании. При охлаждении полученного раствора азотнокислый свинец выделяется в виде белого мелко-кристаллического порошка тем полнее, чем больше был избыток кислоты.

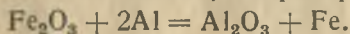
Окись свинца растворяют при нагревании в 30%-ной азотной кислоте, углекислую соль — в холодной разбавленной кислоте. Профильтрованные, если это нужно, растворы концентрируют и подвергают быстрой или медленной кристаллизации. В последнем случае обычно образуется молочно-белые кристаллы. Из разбавленных растворов при медленном их испарении при обыкновенной температуре выделяются прозрачные, бесцветные; блестящие, сильно преломляющие свет, небольшие кристаллы. Соль может быть очищена перекристаллизацией из горячей воды.

С в о й с т в а.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  кристаллизуются в кубах или октаэдрах правильной системы, давая часто комбинации форм. Односторонне образованные большие кристаллы на грани основания часто дают рисунок напоминающий крестики. Соль довольно хорошо растворяется в воде. Водяные растворы обладают кислой реакцией. Нерастворимы в спирте, и концентрированной азотной кислоте. При нагревании сухая соль плавится при  $375^\circ$  с разложением на  $\text{PbO} + \text{O}_2 + \text{NO}_2$ . В качестве примеси может содержать главным образом медь.

## Хром.

### 117. Получение хрома алюминотермическим путем.

Под алюминотермией разумеют предложенный Гольдшмидтом<sup>1</sup> метод получения металлов, свободных от углерода, путем восстановления их окислов алюминием, например:



Преимущество этого метода заключается кроме того в том, что он не требует никакого постоянного нагрева извне, необходим лишь первоначальный тепловой толчок в каком-либо месте реакционной смеси. Реакция выделяет далее такое количество тепла, что быстро распространяется по всей реагирующей массе. Так как при этой реакции не получается никаких газообразных продуктов, которые могли бы уносить с собой теплоту из реагирующей смеси, то температура ее поднимается очень высоко и достаточна для расплавления таких металлов, как железо, хром, марганец, молибден и др.; становится жидким даже побочный

<sup>1</sup> Zeit. f. Electroch., 4, 494 (1898).

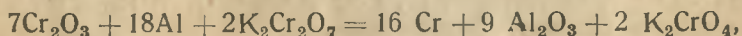
продукт этой реакции, окись алюминия, точка плавления которого около 2 000°. Единственная трудность заключается в зажигании реакционной смеси, состоящей из алюминия и металлического окисла. Для этой цели готовят специальную зажигательную смесь, состоящую из 1 весовой части порошка алюминия плюс 9 весовых частей  $\text{BaO}_2$  или 1 весовая часть порошка магнезия и 8 весовых частей  $\text{BaO}_2$ . В эту смесь вставляют магниевую ленту, которую и поджигают.

Для того чтобы получить по этому методу совершенно чистый металл, без примеси алюминия, необходимо количество исходных продуктов брать точно, согласно уравнению реакции, и ни в коем случае не применять избыток алюминия, могущего образовать с выделенным металлом сплав. В некоторых случаях прибавляют к реакционной смеси какого-либо окислителя для большей полноты сгорания алюминия, а вместе с тем и большего повышения температуры. Можно также часть алюминия заменить эквивалентным количеством кальция. Алюминий применяется в виде порошка или крупки. Лучшие результаты получают конечно при работе с большими количествами металла. Минимальная загрузка для окиси хрома около 40 г.

Реакцию ведут в шатовом тигле, который для защиты от потери тепла вставляется в другой тигель большего размера, и пространство между стенками тиглей засыпается песком. Можно также, если проводят реакцию наружи, просто закопать тигель с реакционной массой доверху в песок.

Для получения хрома реакционную смесь готовят по следующим рецептам (из расчета на 40 г окиси): 1) 40 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + 18 г  $\text{Al}$  + 22 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; или 2) 40 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + 8 г  $\text{CrO}_3$  + 18 г  $\text{Al}$ ; или 3) 40 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  + 15,8 г  $\text{Ca}$  + 7,1 г  $\text{Al}$ .

Первый рецепт отвечает молекулярным соотношениям приблизительно 7 : 18 : 2, что соответствовало бы уравнению:



и теоретический выход металлического хрома в данном случае 31,3 г.

Смесь очень хорошо перемешивают, загружают в тигель высотой около 10 см и плотно придавливают. Сверху реакционной смеси накладывают тонкий слой зажигательной смеси, в которую втыкают кусок магниевой ленты. Окружив тигель песком, как указано выше, зажигают магниевую ленту и, как только зажигательная смесь воспламенится, сейчас же закрывают тигель крышкой. Реакция протекает в высшей степени быстро, вся масса расплавляется, и так как металл по удельному весу тяжелее, то он стекает на дно (чтобы облегчить это, тигель после окончания реакции слегка поколачивают). После охлаждения тигель вынимают из песка, разбивают и отделяют затем механически королек металла от шлака, состоящего из кристаллической, очень твердой, окиси алюминия. В пустотах шлака можно найти искусственные рубины: окись алюминия, окрашенную соединениями хрома в красный цвет. Вес королька металла до 25 г, т. е. 80—85%.

Свойства. Чистый хром представляет собой сероватый блестящий металл ясно кристаллического строения, очень твердый и хрупкий. Плавится при 1550—1570°. На воздухе и под водой не окисляется.

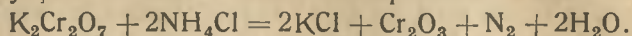
Растворяется в соляной и серной кислотах с образованием соответствующих солей закиси хрома, переходящих на воздухе тотчас же

в соли окиси. При обработке концентрированной азотной кислотой, подобно железу, становится п а с с и в н ы м.

### 118. Окись хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

По В ё л е р у окись хрома весьма легко и просто получают прокаливанием двуххромовокислого аммония, который при этом разлагается по уравнению:  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Можно исходить также не из готовой двуххромовоаммонийной соли, но из смеси двуххромовокислого калия и хлористого аммония:



Смесь готовят из равных по весу количеств бихромата и нашатыря и прокаливают в шамотовом тигле до тех пор, пока не прекратится выделение паров. Охлажденную массу выщелачивают затем горячей водой до полного удаления остатков хромата и высушивают. Окись хрома по этому методу получается в виде зеленого или темнозеленого аморфного порошка, тем труднее растворимого в кислотах и щелочах, чем выше была температура прокала.

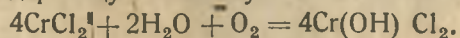
Если исходить из смеси бихромата и поваренной соли (способ Д и т т е), прокаливая смесь при температуре красного каления [ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{NaCl} = 3\text{O}_2 + 4\text{NaCl} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$ ], получают кристаллическую окись хрома в виде блестящей темнозеленой с металлическим блеском массы, не растворимой ни в кислотах, ни в щелочах. Для перевода в раствор ее сплавляют с кислым серноокислым натрием или смесью соды плюс селитра.

### 119. Хлористый хром $\text{CrCl}_2$ и $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

а) Б е з в о д н ы й хлористый хром получается восстановлением хлорного хрома водородом при температуре около  $420^\circ$ :  $2\text{CrCl}_3 + \text{H}_2 = 2\text{CrCl}_2 + 2\text{HCl}$ .

Исходные продукты должны быть абсолютно сухи, а водород не должен содержать никаких следов кислорода. Реакцию ведут в тугоплавкой трубке, загружая ее рыхлым слоем хлорного хрома. Для осушки  $\text{CrCl}_3$  пропускают сначала ток сухого хлора и нагревают трубку, пока не перестанет выделяться влага. Затем хлор вытесняют сухим и свободным от кислорода водородом и соединяют трубку с приемником. Для того чтобы в аппарат не попала влага, газоотводную трубку соединяют с колонкой, наполненной едким кали, или с сосудом для вымораживания, который держат при температуре твердой углекислоты.

Свойства.  $\text{CrCl}_2$  получается в виде бесцветных блестящих иголок, конденсирующихся на холодных частях трубки или в приемнике. Соль в свободной от кислорода воде растворяется с голубым цветом. На воздухе раствор жадно поглощает кислород и превращается в зеленую жидкость, содержащую основную соль окиси хрома:



Препарат сохраняют в совершенно сухих запаянных пробирках или баночках с хорошо притертыми пробками.

а) Кристаллогидрат хлористого хрома  $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  получают по Рекуру из уксуснокислой соли закиси хрома, растворяя последнюю в эквивалентном количестве дымящей соляной кислоты. Охладив раствор до  $0^\circ$ , пропускают через него ток свободного от кислорода хлороводорода, причем гидрат хлористого хрома осаждается в виде голубого мелкокристаллического осадка.

Полученные кристаллы переносят без доступа воздуха в отсасывательную воронку, хорошо отсасывают и сушат в атмосфере углекислоты.

Свойства.  $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  при осторожном нагреве в атмосфере углекислого газа или водорода теряет воду и переходит в безводную соль. Водная соль в отношении воздуха менее устойчива, чем безводная, и быстро поглощает кислород, превращаясь в основные соли окиси хрома.

## 120. Безводный хлорный хром $\text{CrCl}_3$ .

Наиболее простым способом получения безводного хлорного хрома является хлорирование при высокой температуре (свыше  $600^\circ$ ) металлического хрома. По Бильцу грубоистолченный металлический хром загружается в фарфоровую трубку, которую помещают в трубчатую печь; после того как весь воздух будет вытеснен сухим хлором, трубку начинают нагревать. Получающийся хлорный хром возгоняется, причем большая часть его конденсируется на более холодных частях трубки. По окончании реакции нагрев прекращают, не прекращая однако пропускать хлор. После того как печь охладится, хлор вытесняют током сухого углекислого газа и высыпают препарат из трубки.

Свойства.  $\text{CrCl}_3$  получается частью в виде блестящих красивых фиолетовых листочков, частью в виде темной с бурым оттенком микрокристаллической массы. Оба сорта собирают отдельно. Хлорный хром нерастворим в воде, если же он загрязнен хлористым хромом, могущим образоваться при недостатке хлора, то растворяется в воде с зеленой окраской. Нерастворим также в кислотах, медленно разлагается лишь конц. серной кислотой и конц. горячими щелочами. При температуре красного каления летуч в токе сухого хлора, однако выше  $1300^\circ$  диссоциирует на  $\text{CrCl}_2 + \text{Cl}_2$ . Эта диссоциация наступает, по видимому, уже при  $350^\circ$ , поэтому хлорный хром почти всегда содержит следы хлористого хрома, если нагревать его в атмосфере, свободной от хлора. Хлорный хром не растворяется также и в спирте.

Гидраты хлорного хрома см. стр. 189.

## 121. Сернокислый хром (окись) $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ ( $18\text{H}_2\text{O}$ ).

Лучше всего получается, по Вейнланду и Кребсу<sup>1</sup>, из хромовых квасцов и концентрированной серной кислоты:

$$2 \text{Cr K}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{KHSO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O} + 7\text{H}_2\text{O}.$$

6 г квасцов растворяют в фарфоровой чашке в  $45 \text{ см}^3$  воды, хорошо охлаждают и прибавляют к раствору при постоянном охлаждении постепенно 45 г 95%-ной серной кислоты. Чашку ставят в вакуум-

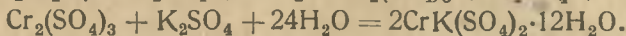
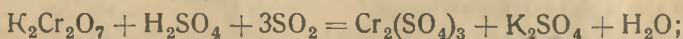
<sup>1</sup> Zeit. f. anorg. Chemie, 49 (1906).

эксикатор и дают кристаллизоваться, поддерживая температуру не выше  $+10^{\circ}$ .

**С в о й с т в а.**  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в продолговатых прямоугольных пластинках или коротких остроконечных табличках фиолетового цвета. Высушенный на воздухе кристаллогидрат при обыкновенной температуре содержит  $18\text{H}_2\text{O}$ , при  $35^{\circ}$ — $17\text{H}_2\text{O}$ , при  $100^{\circ}$ — $5$ — $6\text{H}_2\text{O}$ . Вполне обезвоживается только при температуре красного каления. 1 г водной соли растворяется при  $20^{\circ}$  в 0,823 г воды, при нагревании до  $70^{\circ}$  раствор становится зеленым. При выпаривании досуха растворов сернокислого хрома, содержащих серную кислоту, и высушивании зеленого остатка при  $110$ — $120^{\circ}$  получают темнозеленые, содержащие воду, хромовосерные кислоты, из которых известны три:  $\text{H}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4$ ;  $\text{H}_4\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_5$ ;  $\text{H}_6\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_6$ .

## 122. Хромовокалиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

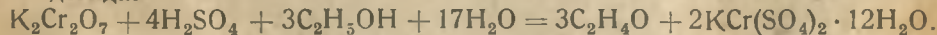
Получаются при восстановлении двуххромовокислого калия сернистым газом или спиртом в присутствии серной кислоты:



1. **Восстановление сернистым газом.** К 100 г двуххромовокислого калия приливают  $300 \text{ см}^3$  воды и 34 г конц. серной кислоты. Смесь охлаждают и, оставляя в охлаждающей смеси, пропускают через нее сернистый газ до тех пор, пока не прореагирует весь двуххромовокислый калий. В окончании реакции убеждаются таким образом: взяв пробу раствора и нагрев ее для удаления избытка  $\text{SO}_2$ , осаждают при кипячении избытком раствора соды и дают осесть — отстоявшаяся жидкость должна быть совершенно бесцветна.

Полученный раствор квасцов кристаллизуют при обыкновенной температуре. Выход — около 340 г.

2. **Восстановление спиртом.** К смеси 100 г бихромата и 300—400 г воды прибавляют при охлаждении сначала 133 г конц. серной кислоты, а затем 60 г 80%-ного спирта. Спирт окисляется до альдегида:



Через 24 часа с выделившегося кристаллического осадка квасцов сливают маточный раствор, отсасывают квасцы и промывают их холодной водой до тех пор, пока осадок и стекающая жидкость не окрасятся в фиолетовый цвет. Затем растворяют квасцы в возможно малом количестве воды при температуре  $28$ — $30^{\circ}$  и дают раствору кристаллизоваться при обыкновенной температуре.

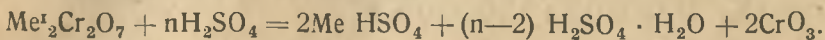
Из маточного раствора можно выделить новую порцию кристаллов, прибавив 14—15 г конц. азотной кислоты и выпарив раствор до  $\frac{1}{4}$  первоначального веса смеси; после охлаждения прибавляют к нему равное по весу количество спирта и дают кристаллизоваться. Выход — около 34 г.

**С в о й с т в а.** Хромовокалиевые квасцы кристаллизуются в фиолетово-черных октаэдрах с рубиново-красным оттенком, особенно хорошо заметном на ребрах. При обыкновенной температуре растворяются

в 5—8 частях воды; раствор окрашен в сине-фиолетовый цвет, переходящий при 50—70° в зеленый. Благодаря гидролизу раствор имеет кислую реакцию. Квасцы на воздухе подвергаются медленному выветриванию. В вакууме над серной кислотой процесс ускоряется. При быстром нагреве плавится в кристаллизационной воде между 80—90°, теряя при дальнейшем нагреве свою кристаллизационную воду. Полное обезвоживание наступает при 300°.

### 123. Хромовый ангидрид $\text{CrO}_3$ .

Образуется при разложении щелочных солей хромовой кислоты конц. серной кислотой по уравнению:



Для выделения  $\text{CrO}_3$  в виде кристаллов необходимо брать очень большой избыток серной кислоты, для того чтобы ослабить растворяющее действие воды связыванием ее в гидрат серной кислоты; кроме того  $\text{CrO}_3$  менее растворим в растворе серной кислоты средних концентраций (66—84%), чем в чистой кислоте или в воде.

а) Обычно в качестве исходного продукта применяют  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . На 1 вес. часть бихромата калия берут 10 вес. частей воды, смешивают с 5 вес. частями 95%-ной серной кислоты и дают стоять 24 часа.  $\text{CrO}_3$  выделяется в виде игольчатых кристаллов, которые отфильтровывают через асбест или стеклянную вату, а еще лучше применяя стеклянный фильтр Шотта. Отсосав кристаллы, их промывают 80%-ной азотной кислотой, не содержащей окислов азота. Азотная кислота вытесняет адсорбированную хромовым ангидридом серную кислоту. Остаток сушат затем при 60—80° в токе сухого воздуха. Из маточного раствора, концентрируя его на водяной бане, можно получить еще некоторое количество кристаллов, которые однако будут содержать все большее и большее количество серноокислого калия.

б) По Бунзену и Рюсту<sup>1</sup> исходят из натриевой соли двуххромовой кислоты, так как образующийся при реакции бисульфат натрия, равно как и бихромат, имеет значительно большую растворимость, чем соответствующие соли калия.

100 г безводного  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  растворяют в 250  $\text{cm}^3$  воды и к полученному прозрачному раствору приливают тонкой струей при постоянном помешивании 400  $\text{cm}^3$  конц. серной кислоты. Тотчас же начинают выделяться мелкие кристаллики  $\text{CrO}_3$ , количество которых постепенно возрастает по мере охлаждения раствора. Дают раствору постоять, переносят кристаллы на стеклянный фильтр, отсасывают и промывают 4 и 5 раз<sup>2</sup> конц. азотной кислотой, пока фильтрат не перестанет давать реакцию на  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем переносят  $\text{CrO}_3$  на пористую пластинку или тарелку и по возмож-

<sup>1</sup> Anleit. z. Darst. anorg. Präparat.

<sup>2</sup> Для промывки необходимо применять высококонцентрированную азотную кислоту с точкой кипения около 86°. При употреблении более слабых растворов может случиться так, что данный гидрат азотной кислоты будет кипеть выше 100°, а потому лишь с трудом и медленно будет испаряться в токе воздуха при температуре 60—80° или при 100° на водяной бане.

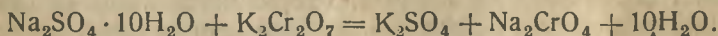
ности отжимают от приставшей к кристаллам кислоты, после чего нагревают в чашке на водяной бане до исчезновения запаха азотной кислоты. Препарат еще теплым переносят в баночки и хорошо закупоривают. Выход — около 60%.

Испытание на чистоту.  $\text{CrO}_3$  может заключать серную кислоту, которую определяют хлористым барием в азотнокислой среде, и калий (если исходили из бихромата калия) в виде хромовокислой или серноокислой соли. Для определения калия хромовый ангидрид разлагают при прокаливании и выщелачивают остаток водой; раствор должен быть совершенно прозрачным и не давать реакции на калий.

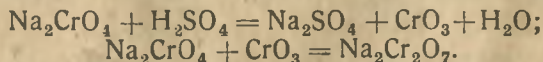
Свойства.  $\text{CrO}_3$  кристаллизуется в буро-красных или кармино-красных ромбических призмах. В виде игл он получается только по способу а), причем чем больше было взято серной кислоты, тем красивее получаются иглы.  $\text{CrO}_3$ , содержащий серную кислоту имеет кирпично-красный цвет и сильно расплывается на воздухе, чистый  $\text{CrO}_3$  имеет более буроватый оттенок и расплывается лишь очень медленно. Плавится при  $192\text{--}198^\circ$ , застывая при охлаждении в кристаллическую темную кораллово-красную массу с металлическим блеском. Температура затвердевания  $170\text{--}172^\circ$ . Если нагреть  $\text{CrO}_3$  выше температуры плавления, он начинает испаряться, однако выше  $200^\circ$  разлагается на кислород и окись хрома:  $4\text{CrO}_3 \rightarrow 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2$ . Всеми восстановителями хромовый ангидрид восстанавливается до окиси хрома. При нагревании с соляной кислотой выделяет хлор, с серной кислотой — кислород. Растворимость в воде: в 100 г воды при  $0^\circ$  растворяется 160,1 г при  $30^\circ\text{--}166,8$  г, при  $60^\circ\text{--}186,7$  г, при  $127^\circ\text{--}247,7$  г  $\text{CrO}_3$ .

#### 124. Двухромовокислый натрий $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Может быть получен обменным разложением хромовокислого калия с глауберовой солью, которому способствует малая растворимость получаемого при реакции серноокислого калия (см. таблицу растворимости):



100 г хромовокислого калия и 166 г глауберовой соли растворяют при  $100^\circ$ , и полученный раствор охлаждают до  $34^\circ$  — температуры максимальной растворимости  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; если часть его не прореагировала, то она остается в растворе, осадок же содержит  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Последний отфильтровывают, отсасывают и к фильтрату, содержащему главным образом  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , прибавляют разбавленной серной кислоты в таком количестве, чтобы это отвечало  $25,2$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; хромовокислая соль превращается при этом в двухромовокислую:



Побочным продуктом при этой реакции является серноокислый натрий, отделение которого от бихромата натрия основано на весьма большой разнице в их растворимости. Раствор сначала упаривают до начинающейся кристаллизации и глауберовой соли, затем сильно охлаждают и отсасывают выпавшие кристаллы. Полученный фильтрат концентри-

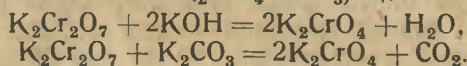
руют до выделения кристаллов бихромата и кристаллизуют при обыкновенной температуре. Так как препарат очень гигроскопичен, то отсасывание и отпрессовывание производят по возможности быстро. Сушат кристаллы в эксикаторе над серной кислотой при обыкновенной температуре. Обычно соль загрязнена калий-и сульфат-ионами. Чистую соль получают перекристаллизацией из очень малого количества воды.

**С в о й с т в а.** Двухромовокислый натрий  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  кристаллизуется из водного раствора с двумя частицами воды в виде игл или табличек моноклинической системы и окрашен в темнокрасный цвет. Очень гигроскопичен и расплывается на воздухе. При  $30^\circ$  начинает терять воду; полное обезвоживание наступает при  $110^\circ$ . Безводная соль аморфна, в сплавленном виде светлобурого цвета, в виде порошка — оранжево-красного. Менее гигроскопична, чем кристаллогидрат. Плавится при  $320^\circ$  и разлагается при  $400^\circ$ . Водные растворы окрашены в желто-красный цвет, имеют кислую реакцию и резко-охлаждающий, горький, металлический вкус.

В 100 г воды растворяется при  $0^\circ$ —185,3 г, при  $34,5^\circ$ —234,9 г, при  $52^\circ$ —287,8 г, при  $72^\circ$ —377,1 г, при  $93^\circ$ —489,6 г  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

### 125. Хромовокислый калий $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Получается нейтрализацией бихромата калия ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  может быть рассматриваем как кислая соль  $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CrO}_3$ ) щелочью или поташем:

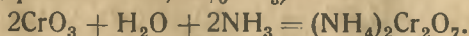


По методу Ш м и д т а 2 вес. части бихромата калия обрабатывают 4 вес. частями кипящей воды и к смеси прибавляют при постоянном помешивании около 1 вес. части поташа до слабо-щелочной реакции. Смесь фильтруют еще горячей; при охлаждении из желтого раствора выпадают кристаллы хромата калия. Выпаривая маточный раствор, можно получить новую порцию кристаллов.

**С в о й с т в а.**  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  кристаллизуется в желтых ромбических кристаллах, постоянных на воздухе. Растворяется в воде в отношении 1 : 2, окрашивая воду в интенсивно желтый цвет (желтый цвет хромата калия вполне заметен еще при разбавлении 1 : 40 000). Раствор имеет слабо-щелочную реакцию. При подкислении окрашивается в оранжево-красный цвет, вследствие образования бихромата.

### 126. Двухромовокислый аммоний $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Получается нейтрализацией растворов хромовой кислоты эквивалентным количеством концентрированного раствора аммиака (удельного веса 0,9, с содержанием 28,33%  $\text{NH}_3$ ):



Согласно уравнению на 100 г  $\text{CrO}_3$  нужно взять 17 г аммиака, что соответствует 60 г 28%-ного раствора, отвечающим 66,7 см<sup>3</sup>. Раствор концентрируют при осторожном выпаривании на водяной бане, пока проба раствора не начнет при охлаждении кристаллизоваться.

При охлаждении выделяются красные кристаллы, которые отсасывают, отжимают на фильтровальной бумаге и сушат в эксикаторе над

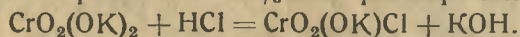
серной кислотой при обыкновенной температуре. Выход — 70%. Если в исходном препарате хромового ангидрида была серная кислота, то соль будет содержать серноокислый аммоний, от которого вполне освобождаются однократной перекристаллизацией.

**С в о й с т в а.**  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  кристаллизуется в моноклинических призмах или табличках желто-красного или буро-красного цвета, которые, вполне постоянны на воздухе. При подогреве до  $190\text{--}200^\circ$  разлагается (реакция идет далее за счет собственного тепла) на  $\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ . В 100 г воды при  $30^\circ$  растворяется 47,17 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

### 127. Хлорохромовоокислый калий $\text{KCrClO}_3$ .

Представляет собой калийную соль хлорохромовой кислоты образующуюся при замене в хромовой кислоте  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  одной гидроксильной группы на хлор  $\text{CrO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ . Сама кислота неизвестна в свободном состоянии, соли же ее получают при действии соляной кислоты на бихроматы в таких условиях, чтобы не произошло окисления  $\text{HCl}$ .

$\text{CrO}_2(\text{OK})\text{Cl}$  получается при внесении тонко-истолченного порошка хромата калия в нагретый 22—26%-ный раствор соляной кислоты:

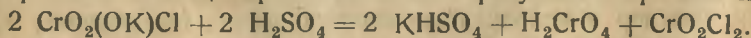


На 100 г хромата нужно взять несколько большее, чем это отвечает теории, количество соляной кислоты: вместе 24,8 г—от 50,5 до 60 г  $\text{HCl}$ , что соответствует 230 г разбавленной кислоты.

Когда весь хромат растворится, можно раствор слегка подогреть, но недолго, так как может произойти восстановление хромовой кислоты. Раствор фильтруют через воронку для горячего фильтрования и фильтрату дают спокойно стоять в течение 1—2 дней. Соль выделяется в прекрасных игольчатых кристаллах оранжево-красного цвета, достигающих иногда длины в несколько см. Маточный раствор сливают, дают жидкости стечь с кристаллов, которые затем осторожно выкладывают на пористую тарелку для полной осушки. Перекристаллизовывать соль лучше всего из ледяной уксусной кислоты с последующей осушкой в вакууме.

Полученные таким образом кристаллы в высшей степени прочны. Выход — до 70%.

**С в о й с т в а.** Хлорохромовоокислый калий образует блестящие красновато-оранжевые призмы или таблички моноклинической системы. На воздухе устойчив. При нагревании свыше  $100^\circ$  разлагается. Растворяется без разложения в разбавленной соляной или уксусной кислотах. Растворимость в воде 1 : 50; в разбавленных растворах гидролизует. При нагревании с конц. серной кислотой образуется хлористый хромил:



### Марганец.

#### 128. Металлический марганец.

Подобно хрому (стр. 139), металлический марганец может быть получен алюминиотермическим путем (метод Гольдшмидта). По Бильцу в качестве исходного продукта применяют пиролюзит—двуокись марганца, который предварительно прокаливают до постоянного веса.  $\text{MnO}_2$  пе-

реходит при этом в  $Mn_3O_4$  (закись-окись марганца). Прокаливание необходимо потому, что сама двуокись марганца реагирует с алюминием слишком бурно.

Методика работы следующая: 50 г истертого в тонкий порошок и просеянного через проволочное сито пиролюзита, прокаливают в шамотовом тигле до тех пор, пока вес не перестанет уменьшаться.

Полученную закись-окись марганца — около 42 г — смешивают с  $\frac{1}{3}$  по весу порошкообразного алюминия. Реакцию ведут в шамотовом тигле, который вкапывают в песок (стр. 40). Тигель выбирают такой величины, чтобы смесь наполнила его примерно на  $\frac{3}{4}$ . Так как реакция идет все же очень энергично, то лучше смесь вводить по частям. Сначала всыпают в тигель 3—4 ложки смеси, на середину ее насыпают горку из 5 г зажигательного порошка (стр. 40) и вставляют в него ленту магния. Зажегши ленту, быстро всыпают в тигель железной ложкой по частям остаток смеси, причем каждая порция сейчас же вступает в реакцию, выделяя сноп искр, и вся масса раскаливается до бела. Опыт лучше всего производить не в помещении, а на открытом воздухе и принимать меры к защите глаз и рук.

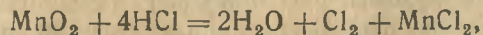
По окончании реакции и охлаждении реакционной массы тигель разбивают и извлекают королек марганца из шлака. В большинстве случаев металл получается в виде шариков. Выход — около 12 г.

С в о й с т в а. Марганец, полученный по методу Гольдшмидта, представляет собой блестящий металл сероватого цвета, с характерной для него разноцветной побежалостью. Очень тверд и хрупок. Температура плавления  $1245^\circ$ . Вполне устойчив на воздухе. Марганец, полученный другими методами, напротив, легко окисляется на влажном воздухе и, будучи истерт в порошок, разлагает воду при температуре ниже  $30^\circ$ .

Марганец растворяется в кислотах с выделением водорода. Концентрированная серная кислота на него почти не действует.

### 129. Хлористый марганец $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ из марганцевых остатков<sup>1</sup>.

а) При получении хлора из пиролюзита (или марганцевокислого калия) и соляной кислоты в растворе остается хлористый марганец:

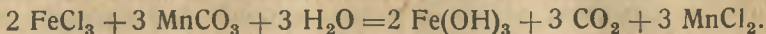


который может быть выделен в кристаллическом виде после предварительного удаления примесей железа, алюминия, кремнезема, всегда содержащихся в пиролюзите.

Слив раствор с непрореагировавшего осадка пиролюзита, выпаривают его досуха на песчаной бане, пока не будет удален весь хлороводород. Наивысшая допустимая температура  $600^\circ$ . Соли железа и алюминия переходят при этом в основные, и, так же, как и кремневая кислота, становятся нерастворимыми. Полученный сухой остаток кипятят с достаточным количеством воды, что имеет целью подвергнуть гидролизу все посторонние вещества и перевести их в нерастворимое состояние.

<sup>1</sup> В о г н е т а н н. Anorganische Präparate.

После этого фильтруют и промывают осадок небольшим количеством горячей воды. Десятую часть фильтрата осаждают при кипячении избытком раствора соды. Осаждается углекислый марганец, который фильтруют и начисто промывают горячей водой, после чего вносят его еще влажным в оставшийся раствор хлористого марганца и нагревают в течение часа при постоянном взбалтывании на водяной бане. Последние остатки солей железа и алюминия при этом осаждаются и таким образом окончательно отделяются от хлористого марганца:



Осадок отфильтровывают и пробуют фильтрат на железо. В случае отрицательной пробы раствор концентрируют до насыщения и дают кристаллизиться.

Указанный метод не дает однако возможности удалить все первоначально содержащиеся в пиролюзите примеси; Cu, Co, Ba, Ca и Mg, во всяком случае, остаются. Совершенно чистый продукт может быть получен только путем растворения химически чистого углекислого марганца в соляной кислоте.

**С в о й с т в а.** Хлористый марганец кристаллизуется из нейтрального раствора в обыкновенных условиях с четырьмя частицами воды и образует светлорозовые моноклинические кристаллы, расплывающиеся на воздухе и легко растворимые в воде: в 100 г воды растворяется при 0° 151 г, при 30°—256 г, при 62,5°—625 г соли. При осушке в вакууме над серной кислотой  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  переходит в  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; тот же кристаллогидрат выделяется при насыщении насыщенного раствора тетрагидрата хлороводородом при 20°. Обезвоживается при 70°.

**б) Б е з в о д н ы й х л о р и с т ы й м а р г а н е ц**  $\text{MnCl}_2$  получается при выпаривании досуха растворов хлористого марганца и прокаливании сухого остатка в токе сухого хлороводорода до слабокрасного каления. При температуре красного каления хлористый марганец расплавляется, образуя при охлаждении кристаллическую массу. При очень сильном прокаливании (свыше температуры его плавления) начинает медленно возгоняться.

**С в о й с т в а.**  $\text{MnCl}_2$  образует бледнорозовую кристаллическую массу, пластинчатого строения или порошок бледнорозового цвета.

### 130. Кристаллогидраты серноокислого марганца (закисного) $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; $(5\text{H}_2\text{O})$ ; $(4\text{H}_2\text{O})$ ; $(\text{H}_2\text{O})$ .

1. Для получения серноокислого марганца можно исходить: 1) и з м а р г а н ц е в ы х о с т а т к о в, перерабатывая их сначала на хлористый марганец. Полученный (по № 129) чистый раствор хлористого марганца осаждают затем при кипячении таким количеством углекислого аммония, чтобы весь марганец перешел в углекислую соль. Кипятят некоторое время, пока не прекратится выделение двуокиси углерода, и нагревают затем на водяной бане. Осадок при этом уплотняется и становится более легкопромываемым. Промывание ведут декантацией горячей водой до тех пор, пока не исчезнет реакция на хлор. Осадок еще влажным растворяют в очень разбавленной серной кислоте, и если при

этом получится нерастворимый остаток  $BaSO_4$  или  $CaSO_4$ , то его отфильтровывают. Фильтрат концентрируют и кристаллизуют, причем в зависимости от температуры кристаллизации получают те или иные кристаллогидраты сернокислого марганца.

2. **И з п и р о л ю з и т а:** тонко измельченный пиролюзит кипятят сначала с разбавленной азотной кислотой для растворения содержащихся в пиролюзите углекислых солей, главным образом кальция и магния, фильтруют и промывают остаток горячей водой и после осушки взвешивают. Затем переносят осадок в чашку и прибавляют равное по весу количество концентрированной серной кислоты (уд. вес 1,84), после чего нагревают на песчаной бане, пока масса не превратится в густую кашу. Ее переносят в шамотовый тигель, который прокаливают затем в тигельной печи в продолжение часа при температуре слабо красного каления. Двуокись марганца переходит при этом в сульфат:  $2 MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2H_2O + O_2 + 2MnSO_4$ . Примеси железа и меди остаются при этом в виде окислов, так как сульфаты их при этой температуре разлагаются. Таким образом в растворимой форме после прокаливания оказывается только марганец. После охлаждения тигля извлекают его содержимое, измельчают его и выщелачивают многократно водой. Фильтрат концентрируют и кристаллизуют при той или иной температуре.

Раствор чистого сернокислого марганца, полученного по тому или другому методу, проверяется на следующие примеси: на  $Cl$  — азотно-кислым серебром, на  $Fe$  — роданистым калием или железисто-синеродистым калием, на медь — сероводородом в кислой среде, на  $Zn$  — сероводородом в нейтральной среде, в присутствии уксусно-кислого натрия, на  $Ca$  — щавелевокислым аммонием, на  $Mg$  — фосфорно-кислой солью и т. д.

При кристаллизации растворов сернокислого марганца выделяются различные кристаллогидраты в зависимости от температуры кристаллизации.

$MnSO_4 \cdot 7H_2O$  кристаллизуется при температуре ниже  $+6^\circ$  в виде моноклинических кристаллов, изоморфных с железным купоросом  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ . Кристаллы в высшей степени гигроскопичны и легко расплываются на воздухе.

$MnSO_4 \cdot 5H_2O$  выделяется в интервале температур от  $7$  до  $20^\circ$  в виде бледнорозовых кристаллов триклинической системы, изоморфных с медным купоросом. Они плавятся при  $54^\circ$  в кристаллизационной воде. Растворимость в воде равна при  $0^\circ$ —58%, при  $54^\circ$ —89% и при дальнейшем повышении температуры уменьшается.

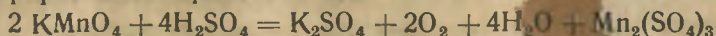
$MnSO_4 \cdot 4H_2O$  образуется при температурах от  $20$  до  $40^\circ$  в виде больших бледнорозовых столбиков моноклинической системы, медленно выветривающихся на воздухе.

$MnSO_4 \cdot H_2O$  получается при нагревании высших гидратов до  $200^\circ$ . Бледнорозовый порошок, который при дальнейшем нагревании до  $280^\circ$  переходит в безводный сернокислый марганец.

$MnSO_4$  — хрупкая белая масса, не изменяющаяся при слабом накаливании. При сильном прокале разлагается с выделением  $SO_3$ , превращаясь в закись-окись  $Mn_3O_4$ .

### 131. Серноокислый марганец (окисный) $Mn_2(SO_4)_3$ .

Получается при разложении марганцовокислого калия в присутствии концентрированной серной кислоты:



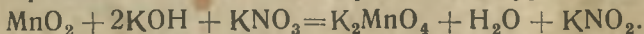
По рецепту Франке<sup>1</sup> 8 г марганцовокислого калия вносят в 100 см<sup>3</sup> концентрированной серной кислоты и нагревают при постоянном помешивании. Появляющееся вначале зеленое окрашивание (от марганцовистой кислоты  $H_2MnO_4$ ) переходит затем в фиолетовое. Сначала выделяется осадок комплексного соединения  $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ , который при более сильном нагревании превращается в кристаллическую зеленую серноокислую соль окиси марганца. Как только соль образовалась, дают раствору охладиться и сливают фиолетовую жидкость с осадка по возможности полностью. Хорошо отсосав через стеклянный фильтр, переносят остаток в фарфоровую чашку и нагревают на песчаной бане при температуре 150—155°, постоянно перемешивая до тех пор, пока не удалятся последние следы свободной серной кислоты.

С в о й с т в а  $Mn(SO_4)_3$  представляет собой темнозеленый кристаллический порошок, который при нагревании выше 160° постепенно, а при прокале быстро превращается в белую серноокислую закись марганца, выделяя серную кислоту и кислород. На воздухе расплывается довольно быстро. В воде растворяется с большим выделением тепла, давая красно-бурый раствор и распадаясь постепенно на гидроокись марганца и серную кислоту.

### 132. Марганцовистоокислый калий $K_2MnO_4$ .

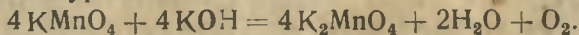
Может быть получен как окислением низших окислов марганца, так и восстановлением высших соединений ( $KMnO_4$ ) в присутствии едкого кали.

1. Из пиролюзита. Смесь из равных частей тонко распыленного пиролюзита, едкого кали и селитры сплавляется в железном тигле и прокаливается до тех пор, пока вынутая проба смеси почти нацело не будет растворяться в воде. Реакция протекает по уравнению:



Охлажденную и измельченную массу обрабатывают затем малым количеством воды, фильтруют полученный раствор через асбест и дают кристаллизиться в вакууме над серной кислотой.

2) Из марганцовокислого калия. Разлагая марганцовокислый калий в присутствии едкого кали, получают марганцовистоокислый калий по уравнению:



Насыщенный раствор 10 г  $KMnO_4$  кипятят в фарфоровой чашке с концентрированным раствором 30 г  $KOH$  до тех пор, пока не прекратится выделение кислорода. При охлаждении из прозрачного зеленого раствора выделяется кристаллический порошок марганцовистоокислого калия. Слив маточный раствор, полученные кристаллы переносят на тарелку

<sup>1</sup> Франке, J. prakt. Chemie, 36, 457 (1887).

из необожженной глины. Для перекристаллизации марганцовистокислый калий растворяют или в очень малом количестве холодной воды, или в разбавленном растворе (10—15%) едкого кали и концентрируют раствор в вакууме над серной кислотой. С выделившихся почти черных кристалликов сливают по возможности полностью маточный раствор, остатки его удаляют осторожно на пористой глиняной пластинке фильтровальной бумаги и сохраняют в баночке без доступа воздуха.

**Свойства.**  $K_2MnO_4$  образует темнооливковые, почти черные непрозрачные кристаллы, очень твердые и хрупкие. При растворении в воде претерпевает самоокисление, распадаясь на  $MnO_2 + KMnO_4$  и окрашивая раствор в розовый цвет.

### 133. Марганцовокислый калий $KMnO_4$ .

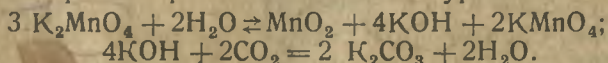
Получается из пиролюзита окислением последнего в присутствии щелочи и последующим разложением образовавшейся марганцовистокислой соли в слабо кислом растворе.

По Бильцу сплавляют в тигле из листового железа 40 г едкого кали с 20 г хлорноватокислого калия. Прекратив нагрев, вносят затем по частям 40 г тонко измельченного и просеянного пиролюзита, помещивая слегка все время толстой железной проволокой, причем масса немного вспенивается. Реакция протекает по уравнению:



Внеся все количество пиролюзита, снова нагревают до тех пор, пока вся масса не сделается сухой и под конец, усиливая нагрев, прокаливают в течение 5 мин. при красном калении.

Охлажденную массу размельчают и кипятят с 750  $cm^3$  воды, пропуская одновременно через раствор сильный ток двуокиси углерода. Весь марганат при этом разлагается согласно уравнению:



Конец реакции узнают, взяв каплю раствора на фильтровальную бумагу. Должно получиться окаймленное красными краями бурое пятно. Массе дают осесть и отсасывают слитый, по возможности прозрачный раствор через воронку с асбестовым или стеклянным фильтром. Промыв осадок небольшим количеством воды и соединив промывные воды с основным фильтратом, быстро сгущают раствор кипячением до половины первоначального объема, снова фильтруют через асбест и выпаривают наконец до начинающейся кристаллизации. Кристаллы собирают на воронке со стеклянным шариком или на фильтре Шотта и промывают их небольшим количеством холодной воды. Из маточного раствора можно получить вторую фракцию кристаллов, могущих однако быть загрязненными хлористым калием. Последний обнаруживают микроскопическим исследованием и в случае его присутствия подвергают продукт вторичной перекристаллизации. Выход 25—30 г чистой соли.

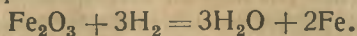
**Свойства.**  $KMnO_4$  кристаллизуется в хорошо образованных красно-фиолетовых, почти черных ромбических призмах с металлическим блеском. 1 вес. часть растворяется в 16 частях холодной и в 10 частях кипя-

щей воды, образуя нейтральный раствор интенсивно красно-фиолетового цвета. Концентрированные растворы его окрашены в фиолетовый или даже сине-фиолетовый цвет, разбавленные растворы — в чистый красный цвет. Интенсивность окраски настолько велика, что при разбавлении 1 : 500 000 окраска слоя раствора в 20 см вполне заметна. Растворы  $KMnO_4$  необходимо защищать от пыли и других органических примесей, вызывающих разложение с выделением  $MnO_2$ , а также от действия света, под влиянием которого это разложение усиливается.

## Железо.

### 134. Восстановленное железо.

Получается при прокаливании окиси железа в токе водорода:



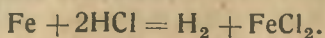
В качестве исходного продукта берут очень чистую гидроксид железа и прокаливают ее на воздухе для удаления воды и разложения солей летучих кислот. Сухую окись железа насыпают затем тонким слоем в тугоплавкую трубку между двумя асбестовыми пробками. Один из концов трубки соединяют с источником водорода, который должен быть тщательно очищен и осушен. Вытесняют из реакционной трубки водородом весь воздух, в чем убеждаются наполняя пробирку отходящими газами и поднося ее затем в пламени газовой горелки: смесь воздуха с водородом дает взрыв, чистый водород горит спокойным пламенем. Когда вся трубка наполнена водородом, начинают постепенно ее нагревать до темнокрасного каления ( $500—600^\circ$ ) и поддерживают эту температуру до тех пор, пока не прекратится выделение водяных паров (проба холодной стеклянной пластинкой, на которой водяные пары оставляют налет). Восстановление железа идет уже значительно ниже температуры темнокрасного каления, но восстановленное при этой температуре железо пирофорно, т. е. окисляется на воздухе с раскаливанием (тлеет на воздухе). Если поднять температуру слишком высоко, железо легко спекается в массу. При пользовании электрической печью рациональнее всего регулировать температуру при помощи терморегулятора. Восстановленное железо охлаждают в токе водорода и сыпают затем в хорошо закрывающуюся препаративную баночку.

Восстановленное железо в большинстве случаев содержит определенное количество соединений железа, главным образом  $Fe_3O_4$  и  $Fe_2O_3$ , благодаря чему не имеет блеска и окрашено в черно-серый цвет. Во влажном воздухе постепенно окисляется, при нагревании на воздухе окисляется в  $Fe_3O_4$ .

**Испытание на чистоту.** Восстановленное железо должно растворяться в кислотах без остатка, а выделяющийся водород не должен чернить свинцовую бумажку (от  $H_2S$ ). Пробу на As производят, приготовляя свободный от хлора раствор хлорного железа и осаждая его раствором хлористого олова: по истечении часа не должно наблюдаться никакого потемнения раствора (от выпавшего As). Водная вытяжка железа не должна иметь щелочной реакции (осажденная окись железа очень часто содержит примеси щелочных солей).

**135. Хлористое железо (безводное)  $\text{FeCl}_2$ .**

Безводное хлористое железо может быть получено прокаливанием железа в токе сухого хлороводорода:



Опыт ведут в фарфоровой трубке, которую загружают тонким слоем порошка железа или спиралью из самой тонкой железной проволоки и вставляют затем в трубчатую печь. Один конец трубки соединяют с источником совершенно сухого хлороводорода, другой соединяют с приемником (о методике соединения см. стр. 113).

Пустив сильный ток хлороводорода, сначала вытесняют из аппарата воздух, а затем уже начинают нагрев трубки, доводя температуру до красного каления ( $800^\circ$ ). Получающееся хлористое железо сублимируется и конденсируется затем частью на холодных частях трубки, частью в приемнике. По окончании реакции препарат охлаждают в токе сухого и чистого водорода и высыпают затем в препаративную банку или пробирку, которую тут же запаивают.

**С в о й с т в а.**  $\text{FeCl}_2$  образует белые или серовато-белые блестящие кристаллические листочки, расплывающиеся во влажном воздухе, плавящиеся при красном калении и сублимирующиеся при более высоких температурах.

**136. Хлористое железо (водное)  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .**

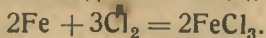
Получают растворением чистого железа в концентрированной соляной кислоте при нагревании, причем берут избыток железа, чтобы избежать окисления. После того как реакция закончится нагревают раствор почти до кипения и фильтруют горячим в сосуд, наполненный предварительно двуокисью углерода и ополоснутый крепкой соляной кислотой. Как только фильтрация закончится, над поверхностью жидкости (но не в жидкость) начинают пропускать углекислый газ и дают медленно охладиться. Если соотношения концентраций были подобраны правильно, то через некоторое время выделяются прекрасные кристаллы гидрата хлористого железа. По охлаждению сливают маточный раствор, быстро вытряхивают кристаллы на фильтровальную бумагу и, удалив следы маточного раствора, сушат затем при  $30^\circ$  в медленном токе сухого углекислого газа. Кристаллы должны сохраняться без доступа воздуха, лучше всего в атмосфере  $\text{CO}_2$ .

**С в о й с т в а.**  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в прозрачных голубоватых кристаллах, зеленеющих на воздухе. Очень гигроскопичны и чувствительны к кислороду воздуха, покрываясь при этом бурой коркой основной окисной соли ( $4\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$ ). Очень хорошо растворимы в воде и спирте. При нагревании плавятся в кристаллизационной воде, в эксикаторе над серной кислотой теряют воду и становятся белыми (само собой разумеется, в отсутствии воздуха).

При кристаллизации на холоду горячих насыщенных растворов выпадает шестиводный гидрат.

137. Хлорное железо (безводное)  $\text{FeCl}_3$ .

Получают прямым взаимодействием железа с хлором:



В качестве исходного продукта лучше всего применять гладкую железную проволоку.

По Бильцу тубулированную реторту емкостью около  $250 \text{ см}^3$  укрепляют в штативе таким образом, чтобы шейка реторты находилась в горизонтальном положении. В шейку реторты (диаметром 1—2 см) засовывают пучок железной проволоки весом 10—25 г (толщина проволоки 0,1 см) и соединяют шейку с двумя промывалками с серной кислотой и баллоном (или другим источником) хлора. В тубус реторты вставляют длинную газоотводную трубку шириной в 1 см, которую выводят в тягу или соединяют с абсорбционным прибором с едким кали.

Наполнив весь аппарат хлором, начинают осторожно нагревать (не касаясь пламенем стекла) то место ретортной шейки, в котором находится пучок железной проволоки. Железо очень быстро начинает накаливаться и образующийся хлорид дождем золотистых, отливающих различными цветами листочков падает в шар реторты. Часть его конденсируется в шейке реторты между металлическим железом и шаром. Осторожным нагреванием этого места оно может быть перегнано в шар реторты. Точно также и то небольшое количество хлорного железа, которое увлекается в газоотводную трубку, может быть осторожным постукиванием сброшено в реторту.

Как только накаливание железа прекратится и при просвечивании реторты не обнаружится остатков железа, несколько ослабляют нагрев, присоединяют шейку реторты к заранее приготовленному аппарату с углекислым газом и вытесняют хлор из реторты током совершенно сухого  $\text{CO}_2$ , после чего быстро ссыпают еще теплый препарат в сухую и предварительно нагретую баночку с притертой пробкой. Остатки непрореагировавшего железа обмывают водой, высушивают и взвешивают для того, чтобы можно было определить выход. Выход обычно от 75—90%.

**С в о й с т в а.**  $\text{FeCl}_3$  образует золотистые листочки с зеленоватым отливом и металлическим блеском, быстро расплывающиеся на воздухе в темную каплю. Листочки имеют гексагональную форму, в проходящем свете — красного цвета, в отраженном — темнозеленого с золотистым отливом.  $\text{FeCl}_3$  возгоняется уже при  $100^\circ$ . В воде растворяется с сильным разогреванием, образуя темную жидкость с кислотной реакцией. Хорошо растворим также в спирте и эфире и несколько — в бензоле.

138. Хлорное железо (водное)  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Растворяют техническое железо в соляной кислоте, если необходимо при нагревании. Так как все технические сорта железа содержат углерод, то большая часть его остается в виде нерастворимого остатка (лишь незначительная часть удаляется в виде газообразных углеводородов). Чтобы получить нейтральный раствор, берут избыток железа. По окончании реакции раствор фильтруют и пропускают через него чистый хлор, причем цвет раствора из бледно-зеленого переходит в желто-бурый или

красно-бурый. От времени до времени берут пробу и, удалив предварительно кипячением свободный хлор, испытывают красной кровяной солью на содержание  $\text{Fe}^{II}$ . Как только окисление закончится, раствор для удаления избытка хлора кипятят и концентрируют.

Вместо хлора окисление можно производить также азотной кислотой, однако в этом случае раствор приходится повторно выпаривать с соляной кислотой, пока остаток не перестанет давать реакции на азотную кислоту.

**С в о й с т в а.** Кристаллогидраты хлорного железа могут быть выделены лишь из очень концентрированных растворов; из раствора 100 вес. частей  $\text{FeCl}_3$  в 63,5 вес. частях воды кристаллизуется гексагидрат  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , из более концентрированных растворов сиропобразной консистенции выделяются кристаллы тригидрата  $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллы оранжево-желтого или красно-бурого цвета. Чрезвычайно гигроскопичны и быстро расплываются на воздухе. Поэтому отсасывать и осушать их надо очень быстро и сохранять в запаянной пробирке или в банке с хорошо притертой пробкой. В воде очень хорошо растворимы, при обыкновенной температуре растворимость равна приблизительно 159%. Растворы сильно гидролизваны и имеют кислую реакцию. При кипячении сильно разбавленных растворов выпадает основная соль. Концентрированные растворы пептизируют свежесажженный гидрат окиси железа, образуя прочный золь, который не выделяется ни при кипячении, ни при разбавлении растворов и коагулирует лишь при действии кислот или солей.

### 139. Железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

а) Свободное от ржавчины железо (проволока, стружка, восстановленное железо и др.) растворяют при слабом нагревании в 20—25%-ной серной кислоте пока не останется небольшой остаток железа, препятствующий образованию окисной соли, а в случае примеси меди — переходу последней в раствор. Раствор быстро фильтруют в колбу, слабо подкисляют серной кислотой и по охлаждению насыщают сероводородом, после чего закрывают колбу пробкой и дают стоять в течение трех дней. По истечении этого времени жидкость должна еще пахнуть сероводородом. Нагрев затем на водяной бане, отфильтровывают выделившийся осадок, состоящий из угля и сернистых соединений меди, олова, мышьяка и т. д. Пропуская затем над фильтратом ток чистой двуокиси углерода, выпаривают раствор до половины первоначального объема и дают кристаллизоваться в атмосфере углекислого газа. Выделившиеся кристаллы переносят в воронку, дают стечь жидкости, промывают сначала небольшим количеством холодной воды, затем спиртом и сушат между листами фильтровальной бумаги при обыкновенной температуре. Кристаллы должны сохраняться защищенными от доступа воздуха.

**С в о й с т в а.**  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в косых моноклинических призмах. Совершенно неокисленная соль имеет голубой цвет и выветривается в сухом воздухе, превращаясь в конце концов в белый порошок более бедного водой гидрата. Зеленый цвет препаратов указывает на происшедшее окисление и зависит от примеси окисной соли; такой препарат легко притягивает влагу и покрывается желто-бурой пленкой основной окисной соли ( $4\text{FeSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$ ). Эта же соль

осаждается и из растворов на воздухе. При нагревании до  $115^{\circ}$  железный купорос теряет 6 молекул воды; последняя молекула удаляется лишь при  $280^{\circ}$ . Обезвоживание лучше всего вести в токе водорода. При прокаливании на воздухе остается  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

б) Осажденный железный купорос. 3 вес. части чистого железа растворяют в 13 вес. частях 22%-ной серной кислоты при слабом нагревании. После того как выделение газа почти прекратится, фильтруют полученный раствор в 6 вес. частях 90—91%-ного (по объему) спирта при непрерывном помешивании смеси.

Железный купорос осаждается при этом в виде светлого голубовато-зеленого порошка. Его отфильтровывают и быстро отсасывают, промывают спиртом и сушат при обыкновенной температуре, по возможности быстро, между листами фильтровальной бумаги пока препарат не перестанет пахнуть спиртом и приставать к стеклянной палочке. Полученный препарат очень чист и не содержит окисной соли, так как последняя растворима в алкоголе. Однако в большинстве случаев содержание воды в нем несколько меньше нормального. На воздухе он подвергается выветриванию.

#### 140. Соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Растворяют 1 вес. часть серноокислого аммония в таком количестве воды, чтобы получить насыщенный при  $70^{\circ}$  раствор. При таких же условиях готовят раствор 2,1 вес. частей железного купороса. Оба раствора должны быть прозрачны; если они мутны, их фильтруют, каждый в отдельности. Растворы слегка подкисляют серной кислотой и смешивают при  $70^{\circ}$ . Полученную смесь оставляют медленно кристаллизоваться или, наоборот, вызывают быструю кристаллизацию, быстро охлаждая раствор. Полученные крупные кристаллы переносят на фильтр, дают стечь маточному раствору, промывают очень малым количеством холодной воды и сушат при обыкновенной температуре между фильтровальной бумагой. Мелкокристаллический осадок отсасывают, промывают малым количеством воды, отпрессовывают и сушат при обыкновенной температуре, пока осадок не будет легко отставать от бумаги и не перестанет прилипать к стеклу. Растворимость соли Мора в воде значительно ниже растворимости компонентов соли, так что в растворе остается не более  $1/9$  ее части от полученного.

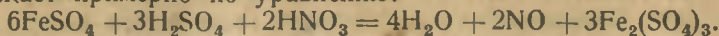
С в о й с т в а. Соль Мора кристаллизуется в прозрачных голубовато-зеленых ромбических кристаллах. Она значительно более постоянна, чем железный купорос. Обезвоживается при  $100^{\circ}$ . В мелкокристаллическом виде соль Мора образует почти белый, слегка окрашенный в голубовато-зеленый цвет порошок. В спирте соль не растворяется, поэтому из водных растворов ее можно осаждать спиртом, подобно железному купоросу.

#### 141. Серноокислое железо, окисное, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и его гидраты.

##### а) Безводная соль.

Получается при окислении раствора железного купороса азотной или серной кислотой. Для реакции лучше брать обезвоженный, нежели водный, железный купорос.

1. Окисление азотной кислотой ведется в кислой среде и протекает примерно по уравнению:



Растворяют 100 г железного купороса, подкисляют раствор 18 г крепкой серной кислоты и, нагрев на водяной бане, прибавляют по частям 8 г крепкой азотной кислоты. После каждой прибавки азотной кислоты ждут, пока не прекратится выделение окислов азота, и только тогда прибавляют следующую порцию. Прибавив последнюю порцию, берут пробу смеси и испытывают на закись железа, и если окажется нужным, продолжают окисление. Когда окисление будет закончено, концентрируют раствор (под конец на песчаной бане) пока не получают сиропобразной жидкости. При охлаждении масса затвердевает. Ее растворяют в воде, причем она переходит в раствор лишь очень медленно, и снова выпаривают. Такого рода реакцию повторяют до тех пор, пока не будет удалена вся азотная кислота. Твердый остаток после удаления  $\text{HNO}_3$  содержит еще серную кислоту и воду. Его измельчают в порошок, переносят в тугоплавкую трубку и нагревают в токе углекислого газа при температуре  $400^\circ$  до тех пор, пока не прекратится выделение паров серной кислоты. Сернистая окись железа при высокой температуре канареечно-желтого цвета, на холоду становится белой. Темножелтая окраска указывает на присутствие свободной серной кислоты. Выход 80—90%.

2. Окисление серной кислотой по методу Мильбауэра и Квадрата<sup>1</sup> протекает согласно уравнению:



В эрленмейеровскую колбочку вносят 10 г железного купороса в порошок, приливают 100  $\text{см}^3$  концентрированной серной кислоты и, вставив в горлышко колбы маленькую воронку, кипятят смесь от  $\frac{3}{4}$  до 1 часа. Сульфат закиси железа переходит постепенно в сульфат окиси, выделяющийся в виде тонких шестисторонних табличек. Течение реакции наблюдают микроскопически, беря через определенные промежутки времени пробу смеси и исследуя осадок под микроскопом. Если он, наконец, состоит из указанных табличек, то реакция закончена, осадок отсасывают через стеклянный фильтр (или асбест), промывают спиртом, а затем безводным эфиром и сушат при  $100^\circ$  до постоянного веса. Состав препарата, повидимому, отвечает формуле  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

Свойства.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  окрашена в белый или желтовато-белый цвет и растворяется в равном по весу количестве воды медленно, но нацело. Скорость растворения можно увеличить, вводя ничтожное количество закисной соли. Водные растворы окрашены в красно-бурый цвет и сильно гидролизованы. При долгом стоянии или при нагревании до  $80^\circ$  осаждается основная соль. При прибавлении серной кислоты растворы обесцвечиваются, и основные соли переходят в нейтральные. Растворима в спирту, но не растворима в конц. серной кислоте.

#### б) Гидраты сернокислой окиси железа.

Могут быть получены при различных условиях. Из достаточно концентрированного раствора кристаллизуется при обыкновенной тем-

<sup>1</sup> Zeit. f. analyt. Ch., 50, 601 (1911).

пературе  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в виде желтых кристалликов, которые промывают сначала небольшим количеством воды, а затем спирта. Соль легко растворима в воде; из раствора затем быстро выпадает основная соль. При нагревании до  $98^\circ$  удаляются сначала  $5\text{H}_2\text{O}$ , и получается тетрагидрат  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , получение которого иным путем дан в методе а(2). При  $175^\circ$  соль становится безводной. При красном калении разлагается на  $\text{SO}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### 142. Железо-аммониевые квасцы $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

В качестве исходного продукта можно брать металлическое железо, железный купорос или соль Мора.

1. Из металлического железа. 25 г металлического железа — лучше всего в виде проволоки или восстановленного железа — растворяют в таком количестве 10%-ного раствора серной кислоты, который содержал бы 66 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полученный раствор отфильтровывают в колбу и прибавляют к фильтрату по частям около 30 г конц.  $\text{HNO}_3$  уд. веса 1,2. В дальнейшем работу ведут, как при приготовлении раствора сернокислой окиси железа (см. выше). К горячему концентрированному раствору (свободному от  $\text{HNO}_3$ ) прибавляют затем 29—30 г сернокислого аммония и 40—45 г воды и дают медленно охладиться. В полученном пересыщенном растворе вызывают кристаллизацию, внося кристаллик готовых квасцов. Выделившиеся кристаллы переносят на воронку, дают стечь маточному раствору, прополаскивают небольшим количеством холодной воды и сушат при обыкновенной температуре на фильтровальной бумаге. Из маточного раствора после выпаривания на водяной бане можно получить добавочную фракцию кристаллов.

2. Из железного купороса. 400 г железного купороса растворяют в 400 г воды и прибавляют такое количество конц. серной кислоты, которое отвечало бы 70,6 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Раствор нагревают до кипения и прибавляют небольшими порциями конц.  $\text{HNO}_3$  всего около 30 г, пока не окислится вся закись железа. Раствор освобождают от  $\text{HNO}_3$  (как на стр. 158) и затем выпаривают, пока не получат плотного, вязкого остатка. Из остатка растворением в воде готовят раствор уд. веса 1,317—1,319 (с содержанием  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  28—29%). На каждые 300 г такого раствора прибавляют горячий раствор 28 г сернокислого аммония в 100 г воды, хорошо перемешивают и дают медленно охладиться. Далее поступают, как по 1.

3. Из соли Мора. Этот метод совершенно аналогичен методу 2, с той лишь разницей, что соль Мора уже заключает в себе достаточное количество сернокислого аммония. Следует только добавить недостающее количество железного купороса. Согласно суммарному уравнению:  $3[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 3[\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}] + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 + 29\text{H}_2\text{O} = 2\text{NO} + 6\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , необходимые для реакции количества исходных продуктов выражаются в 100 г соли Мора, 71 г железного купороса, 230 см<sup>3</sup> 10%-ной серной кислоты и 48 см<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$  уд. веса 1,12.

Свойства. По Оствальду совершенно чистые железные квасцы образуют бесцветные кристаллы; на самом же деле они всегда почти окрашены в фиолетовый цвет, который по мнению одних авторов

зависит от следов марганца, по мнению других (главным образом Вернера), обусловлен цветом гидратированного 12 молекулами воды, или 6 двойными молекулами воды  $H_4O_2$ , иона трехвалентного железа  $[Fe(O_2H_4)_6]^{+++}$ . На воздухе кристаллы квасцов медленно буреют с поверхности. При  $150^\circ$  кристаллы теряют уже почти всю воду, нацело обезвоживаясь при  $230^\circ$ , и превращаются в желтовато-белый порошок. При прокаливании остается окись железа. В воде квасцы растворяются, образуя зеленовато-бурый раствор и подвергаясь гидролизу, особенно усиливающемуся при кипячении. Квасцы легко дают пересыщенные растворы и выделить их из раствора в виде мелкокристаллического осадка удается с большим лишь трудом. Однако слишком концентрировать слабо-подкисленные серной кислотой растворы не следует, так как иначе полученная сиропообразная жидкость при помешивании на холоду застывает в сплошную твердую массу.

## Никель.

### 143. Восстановленный никель.

Получается при нагревании закиси никеля в токе водорода. Закись никеля получают для этой реакции из гидрата закиси или из азотнокислой, углекислой или щавелевокислой солей никеля, прокаливая их в тигле или в тугоплавкой трубке. В совершенно чистом состоянии NiO (обычно из нитрата) имеет зеленый цвет, большую же часть благодаря различным примесям бывает окрашена в оливково-зеленые и черно-серые или черно-бурые (примесь  $Ni_2O_3$ ) оттенки.

Процесс восстановления ведется аналогично восстановлению окиси железа (стр. 153). Закись никеля слоем в 3—5 мм толщины загружают в тугоплавкую трубку, вытеснив из трубки воздух током совершенно сухого и чистого водорода. Последний для очищения пропускают через 1) щелочь, 2) серную кислоту, 3) накалившую медь и наконец 4) через трубку с твердым едким кали. Убедившись, что весь воздух вытеснен (проба отходящих газов на водород), нагревают трубку до  $350\text{--}400^\circ$ . Хотя никель восстанавливается уже при температуре  $270\text{--}280^\circ$ , однако получается при этом пирофорным, это свойство его исчезает при более высоких температурах. Выход почти количественный.

**С в о й с т в а.** Восстановленный никель представляет собой темно-серый порошок и применяется, как катализатор при целом ряде органических синтезов. Сохраняют его в запаянных пробирках в атмосфере какого-либо индифферентного газа.

### 144. Гидрат закиси никеля $Ni(OH)_2$ .

Для получения чистого гидрата закиси никеля в качестве исходного продукта лучше всего брать чистую азотнокислую соль (не содержащую железа и кобальта). Соль растворяют в воде и осаждают на холоду едким натром, не содержащим углекислой соли. Полученный светлозеленый осадок промывают сначала декантацией водой, пока не исчезнет щелочная реакция, затем 1%-ным раствором аммиака и наконец горячей водой

до полного исчезновения реакции на щелочь и кислоту. Отфильтровать и отсосав осадок, сушат его затем при  $100^{\circ}$  до постоянного веса.

Если исходили из серноокислого или хлористого никеля, то необходимо иметь в виду, что полученные при этом осадки не могут быть отмыты начисто; наиболее легко отмываемые осадки получают при осаждении едким натром аммиачных растворов азотнокислого никеля, но осаждение в этих условиях однако не полно.

Если исходный продукт содержит посторонние металлы, то осаждение ведут следующим образом. Азотнокислый никель растворяют в растворе аммиака и к полученному раствору прибавляют перекиси водорода. Соли кобальта и железа почти мгновенно окисляются и выпадают в виде гидроокисей. После двухчасового стояния осадок отфильтровывают.

Фильтрат может быть далее обработан двояким путем:

1. Раствор кипятят, постоянно подбавляя воду и не давая доступа воздуха (например в атмосфере углекислого газа) до тех пор, пока не прекратится выделение аммиака. Полученная при растворении гидрата закиси никеля в аммиаке комплексная аммиачная соль при этом разлагается, а никель выпадает в виде кристаллического осадка гидрата закиси.

При доступе воздуха наряду с гидратом закиси образуется также углекислая соль, выделяющаяся в виде зеленых хлопьев.

2. Аммиачный раствор никелевой соли обрабатывают при кипячении едким кали; аммиак при этом выделяется, а гидрат закиси никеля выпадает в виде осадка. Если имелись еще примеси кобальтовых солей, то они остаются в растворе.

Гидрат закиси никеля, полученный первым путем, легко промывается, но зато содержит примесь никеля, и выход не полон.

С в о й с т в а. Сухой препарат гидрата закиси никеля представляет собой яблочнозеленый порошок, слегка растворимый в воде. В аммиаке растворяется с трудом, в кислотах — легко. При прокаливании переходит в  $NiO$ . Состав его отвечает обычно формуле  $4Ni(OH)_2 \cdot H_2O$ , так как совершенно безводный препарат получить довольно трудно.

#### 145. Хлористый никель, $NiCl_2$ безводный.

1. Из металлического никеля. Тонкий порошок никеля загружают в тугоплавкую трубку, лучше всего в фарфоровых лодочках и нагревают трубку в трубчатой печи до слабокрасного каления ( $500-600^{\circ}$ ), пропуская одновременно быстрый ток совершенно сухого и чистого хлора. Реакция идет с сильным разогреванием, так что масса при этом накаливается и образуется  $NiCl_2$  в виде желтой кристаллической массы.  $NiCl_2$  сублимируется лишь при значительно более высокой температуре.

2. Из хлористого гексаммиаката никеля. Способ получения основан на разложении комплексной соли при нагревании  $[Ni(NH_3)_6]Cl_2 \rightarrow 6NH_3 + NiCl_2$ . Хлористый гексаммиакат никеля нагревают в фарфоровой чашке на песочной бане, сначала на слабом огне, под конец сильнее, пока не ослабнет выделение аммиака. Чашку

ставят затем на голый огонь или переносят содержимое ее в тигель и нагревают до слабокрасного каления, пока весь аммиак не улетит. Продолжив после этого прокал еще минут 5—10, тигель охлаждают и высыпают еще теплую соль в заранее нагретую баночку с притертой пробкой или запаивают в пробирку.

**С в о й с т в а.**  $\text{NiCl}_2$  получается по этому методу в виде желтоватого порошка. Он может быть сублимирован при температуре красного каления в токе хлора или в вакууме. Растворим в спирте и воде. Из водных растворов хлористого никеля кристаллизуется шестиводная соль,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в виде зеленых кристаллов, которые, в зависимости от степени влажности воздуха, расплываются или выветриваются.

#### 146. Кристаллогидраты серноокислого никеля $\text{NiSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

**И з м е т а л л и ч е с к о г о н и к е л я.** Технический никель растворяют в царской водке, выпаривают полученный раствор на водяной бане и обрабатывают сухой остаток водой, причем нерастворенным остается мышьяковокислородное железо. Раствор фильтруют и нагревают затем фильтрат с чистым металлическим железом, которое осаждает всю находящуюся в растворе медь. Растворившееся двухвалентное железо окисляют хлором или азотной кислотой в трехвалентное, осаждают раствор избытком серной кислоты (на 1 г Ni 1,75 г вместо 1,66 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и выпаривают по возможности досуха. Хлористый никель переходит при этом в серноокислый, а HCl улетучивается. Сухой остаток обрабатывают водой и осаждают при нагревании углекислым барием, причем в осадке получают  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaHAsO}_4$  и т. д. В растворе остается серноокислый никель (с ничтожными следами Co), его фильтруют и концентрируют для кристаллизации. В зависимости от температуры, при которой ведут кристаллизацию, получают различные гидраты серноокислого никеля.

**С в о й с т в а.**  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (никелевый купорос) кристаллизуется между  $15^\circ$  и  $20^\circ$  в виде зеленых ромбических кристаллов, изоморфных с кристаллами  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллы выветриваются на воздухе. Их быстро сушат при обыкновенной температуре между листами фильтровальной бумаги. В 100 г воды растворяется при  $15^\circ$  34,2 г, при  $33^\circ$ —45,7 г соли.

$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  выделяется между  $30^\circ$  и  $40^\circ$  в форме темнозеленых квадратных кристаллов, а между  $50^\circ$  и  $70^\circ$  в форме моноклинических кристаллов, которые при обыкновенной температуре быстро становятся непрозрачными.

## 2. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Комплексные соединения принадлежат к многочисленному классу химических веществ, которые по своему эмпирическому составу представляют соединения нескольких простейших молекул, как например кристаллогидраты ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и т. д.), аммиакаты ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ;  $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  и т. д.), двойные соли ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и т. д.) и пр., и структура которых не может быть объяснена при помощи наших обычных представлений о валентности. Все эти соединения носят общее название «молекулярных» соединений, в отличие от простейших атомных соединений, образованных при участии валентных сил.

В зависимости от прочности молекулярных соединений свойства первоначальных молекул или изменяются очень слабо, как это например наблюдается у двойных солей, почти нацело распадающихся в водных растворах на свои компоненты, или утрачиваются целиком, причем особенно резко изменяется их способность к ионизации. Так например, очень слабо-диссоциированная молекула  $\text{H}_2\text{O}$ , образуя комплексное соединение с аммиаком, дает  $\text{OH}^-$ -ионы гидрата окиси аммония  $\text{NH}_4\text{OH}$ , при образовании же хлороплатинатов, из  $\text{PtCl}_4$  и хлористых солей, исчезают характерные свойства хлор-ионов, например в соединении  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ . Одновременно с изменением степени диссоциации меняются резко и другие свойства — оптические, магнитные и т. д. Выяснением строения комплексных соединений химия обязана немецкому ученому Вернеру (Werner), который создал так называемую «координационную» теорию, позволившую объединить все вообще молекулярные соединения в одну стройную и ясную систему.

По теории Вернера атомы, соединяясь друг с другом, не исчерпывают вполне всех своих сил сродства, — они насыщают лишь свою «главную валентность». Остаются еще силы остаточного сродства, названные Вернером «побочной» валентностью, за счет которой простейшие молекулы способны далее соединяться между собой и давать более сложные соединения. Например:  $(\text{PtCl}_4 + 2\text{HCl})$ ,  $(\text{CrCl}_3 + 6 \text{NH}_3)$ ,  $(\text{AuCl}_3 + \text{HCl})$ ,  $(\text{NH}_3 + \text{HCl})$  и т. д.

В этих сложных молекулах Вернер различает «центральный атом», или «центральное ядро», вокруг которого группируются по «зонам», или «сферам», остальные атомы или группы атомов как в виде заряженных остатков, т. е. ионов, так и в виде целых нейтральных молекул.

Число молекул или радикалов, расположенных в непосредственной близости к центральному ядру, в первой зоне, было названо Вернером «координационным числом» или «числом координационных мест». Оно приобрело в теории молекулярных соединений такое же важное значение, какое в теории атомных соединений имеет

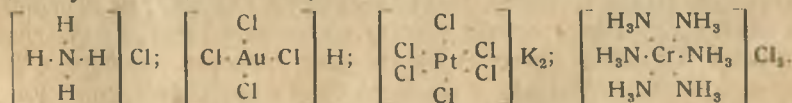
понятие о валентности. Наиболее типичны для элементов координационные числа 4 и 6, затем следует 2 и 8 и из нечетных — 3, реже встречаются числа 1, 5, 7, 12. Подобно тому как валентность элемента не может быть больше определенного числа, так и координационное число элемента не может превышать некоторого предельного значения. Соединения с «максимальным координационным числом» называются «координационно-насыщенными». Так например, аммиак  $\text{NH}_3$  представляет собой лишь валентно-, но не координационно-насыщенную молекулу, ион же аммония  $\text{NH}_4^+$  и валентно- и координационно-насыщен, так как координационное число азота равно 4. У углерода же и валентное и координационное число равно 4, следовательно его соединения можно считать и валентно- и координационно-насыщенными.

Все координационные места совершенно однозначны, причем каждое из них может быть замещено как отдельными атомами, так и целыми молекулами или остатками молекул. Как доказано экспериментально, отдельные атомы могут занимать лишь одно координационное место, тогда как некоторые молекулы (или их остатки) могут занимать и несколько координационных мест. Например остатки угольной и серной кислот —  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  — занимают иногда одно, иногда два места, остаток фосфорной кислоты  $\text{PO}_4^{3-}$  — 3 координационных места, молекулы этилендиамина — 2 координационных места и т. д.

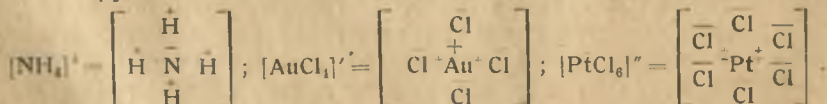
Для особенно прочных комплексных соединений мы должны признать, что атомы или радикалы, расположенные в первой зоне и занимающие координационные места, почти не способны к ионизации, не дают свойственных им качественных реакций и образуют вместе с центральным атомом сложный комплексный ион.

Атомы же и кислотные остатки, находящиеся во второй сфере, в противоположность атомам и радикалам первой сферы, представляют собой свободные ионы, легко вступающие в обменную реакцию с ионами того же знака.

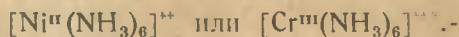
Все эти положения можно выразить в виде координационных формул, заключив первую зону в прямоугольные скобки и отметив точками координационную связь, например:



Заряд комплексного иона, который нужно представлять распространенным равномерно по всей поверхности иона, определяется алгебраической суммой первоначальных зарядов центрального ядра и координируемых вокруг него атомов или кислотных остатков, например:

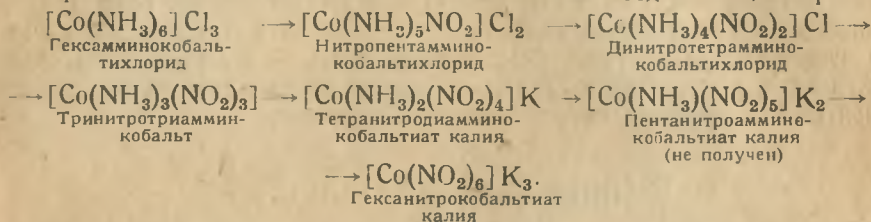


Если в комплексном ионе все координационные места заняты целыми нейтральными молекулами, то заряд его равен заряду центрального атома, например:



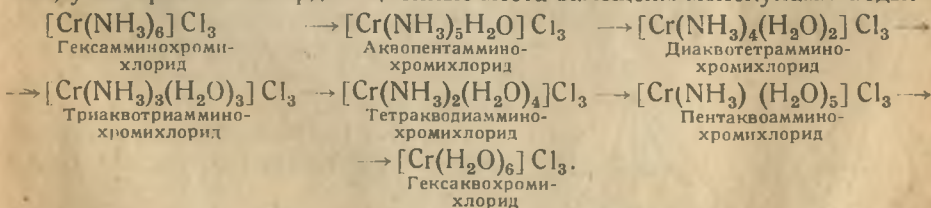
Как сказано выше, атомы и радикалы, заключенные в комплексе, т. е. в первой сфере, практически не ионизируют, однако и для них возможны реакции замещения. Эти реакции по своей незначительной скорости очень напоминают реакции органической химии. При этом мы можем любую из групп, входящих в комплекс, заменять как на отдельный атом, так и на целую молекулу или остаток молекулы.

В таких превращениях наблюдаются вполне определенные закономерности. Заменяя последовательно нейтральные молекулы в комплексе на кислотные остатки, или наборот, мы можем перейти от комплексного иона одного знака к комплексному иону с противоположным знаком. В результате получим последовательный ряд комплексных соединений, в середине которого должно находиться соединение, не образующее ионов. Такие ряды известны для многих комплексных соединений, например:

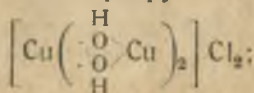


Степень диссоциации всех этих соединений весьма различна и может быть измерена путем определения электропроводности их разбавленных растворов. Величина молекулярной электропроводности показывает, что первое соединение распадается на 4 иона, второе — на 3 иона, третье — на 2 и четвертое почти не проводит тока, а следовательно является неэлектролитом.

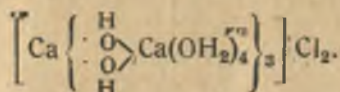
Заменяя постепенно в гексамминохромхлориде  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$  молекулы аммиака на молекулы воды, Вернеру удалось установить связь между типичными комплексными соединениями и кристаллогидратами и доказать, что последние также могут быть отнесены к классу комплексных соединений, у которых все координационные места замещены молекулами воды:



К классу комплексных соединений Вернером были причислены также и некоторые основные соли, образованные путем соединения молекул средней соли с несколькими молекулами гидроокиси, причем металл средней соли занимает место центрального атома, координационные же места заняты молекулами гидроокиси. Так например, основная соль хлорной меди  $\text{Cu Cl}_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$  согласно Вернеру имеет строение

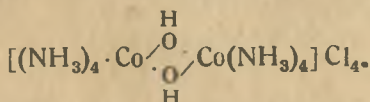


каждая молекула гидроокиси занимает здесь два координационных места, так как координационное число меди 4. Молекула основного хлористого кальция  $\text{CaCl}_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  имеет координационную формулу:



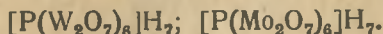
Чрезвычайно многочисленную группу соединений образуют комплексы, в состав которых входят молекулы органических веществ (кислот, аминов и т. д.).

Кроме соединений с одним центральным ядром известны комплексы с несколькими ядрами, так называемые «многоядерные комплексы», примером которых могут служить приведенные выше основные соли. В таких многоядерных комплексах связь между ядрами осуществляется при помощи гидроксильных групп (называемых здесь о л ь-группами), амидных, имидных и др. групп, причем с одними из ядер эти группы связаны валентно, а с другими координационно, например:



Октаминдиолькобальтихлорид

Такого же рода многоядерные комплексы представляют собой поликислоты и их соли, например полихроматы:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = [\text{O}_3\text{Cr}(\text{CrO}_4)]\text{K}_2$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10} = [\text{O}_2\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2]\text{K}_2$ ;  $\text{K}_3\text{Cr}_4\text{O}_{13} = [\text{O}\text{Cr}(\text{CrO}_4)_3]\text{K}_3$ , получаемые при замене атома кислорода в хромовокислом ионе остатком  $\text{CrO}_4^{2-}$ , а также гетерополикислоты, как например фосфорновольфрамовая или фосфорномолибденовая кислоты:



Сложность структуры комплексных соединений влечет за собой появление разнообразных случаев изомерии. Отсылая интересующихся этим вопросом к специальной литературе, мы остановимся здесь лишь на одном типе изомерии, послужившем блестящим подтверждением координационной теории.

Как уже отмечалось выше, максимальные координационные числа у боль-

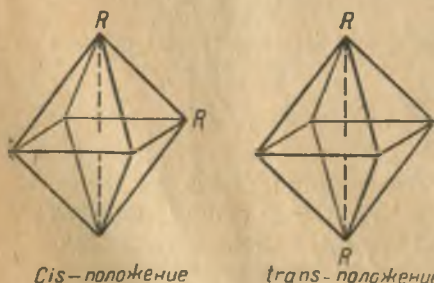


Рис. 22.

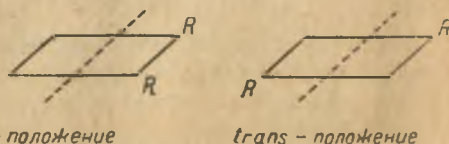


Рис. 23.

шинства элементов оказываются одинаковыми (4, 6) и следовательно не зависят от химической природы координирующих атомов. Этот замечательный факт привел Вернера к мысли, что координационное число

должно иметь пространственное значение. Оно показывает нам, сколько атомов или молекул может быть расположено в пространстве вокруг другого атома, и определяет собой, с одной стороны, симметрию этого расположения, а с другой стороны — его особую устойчивость.

Для атомов с координационным числом 4, по аналогии с углеродистыми соединениями, можно предполагать или тетраэдрическое расположение 4 координируемых атомов, или плоскостную конфигурацию в виде плоского четырехугольника. Для многочисленного ряда соединений с координационным числом 6 можно принять, что координируемые вокруг центрального ядра атомы или молекулы расположены по углам октаэдра.

Такое пространственное толкование координационного числа приводит к возможности появления пространственной изомерии — или стереоизомерии — у тех комплексов, у которых две из 4 или 6 координируемых групп неодинаковы. Эти изомеры носят название *cis*- и *trans*-изомеров:

В некоторых случаях возможно такое расположение групп (например этилендиамина, остатков щавелевой кислоты), которое ведет к появлению изомеров с зеркальной по отношению друг к другу симметрией и, как следствие этого, характеризующихся возможностью оптической активности.

Все эти случаи пространственной изомерии действительно найдены у целого ряда комплексных соединений Co, Cr, Pt, Ir, Fe. Это — одно из самых блестящих подтверждений координационной теории.

Пространственное симметрическое расположение координируемых групп в настоящее время доказано также и рентгенографическими исследованиями кристаллической структуры комплексных соединений.

Наличие таких же комплексных группировок рентгенография обнаруживает и в кристаллах простейших соединений. Так например, в кристаллической решетке NaCl можно выделить группу  $\text{NaCl}_6$  или  $\text{ClNa}_6$ . Этот факт позволяет значительно расширить применение координационной теории и рассматривать, с одной стороны, кристаллы, как своего рода сложные комплексные молекулы, а с другой — приложить законы симметрии кристаллических решеток к строению комплексных соединений.

С точки зрения координационной теории можно рассматривать также и те соединения, которые до сих пор вполне укладывались в рамки валентной теории, как например  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{SO}_4]\text{H}_2$ ;  $\text{SO}_3 + \text{HCl} \rightarrow [\text{SO}_3\text{Cl}]\text{H}$  и т. д., и таким образом объединить в одно целое вообще все сложные химические соединения.

Координационная теория не предрешает вопроса о природе сил побочной валентности. С точки зрения современной электронной теории эти силы обуславливаются тем электрическим полем, которое имеется около всякой полярной молекулы, а тем более — вокруг иона. Чем сильнее это поле, тем сильнее должно быть притяжение молекул друг к другу или к отдельным ионам и тем прочнее образовавшийся комплекс. Наиболее сильным полем должны обладать ионы с малым объемом и большим числом зарядов, и потому они должны быть наиболее способны к комплексообразованию. И действительно, наиболее типичными комплексообразователями являются элементы, стоящие в периодической системе в середине больших периодов, например Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd и т. д., т. е. элементы с малым атомным объемом.

Кроме этой теории электростатического поля, разработанной главным образом Косселем (Kossel), существуют также попытки объяснить строение молекулярных соединений электронной связью, подобной связи гомеоплярных молекул, как  $H_2$ ,  $Cl_2$ ,  $O_2$ .

### — Аммиакаты и ацидоаммиакаты.

#### 147. Серноокислый диаммиакат серебра $[Ag(NH_3)_2]_2SO_4$ .

(Диамминоаргентисульфат).

Все простые соли серебра дают с аммиаком ряд комплексных соединений, в которых серебро характеризуется координационным числом, равным 3 или 2. В кристаллическом виде из аммиачных соединений серебра легче всего получается серноокислая соль  $Ag_2SO_4 \cdot 2NH_3$ . Для приготовления ее исходят или из готового серноокислого серебра, или из азотнокислого, переводя его предварительно в сульфат, выпариванием досуха с серной кислотой ( $2AgNO_3 + H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + 2HNO_3$ ). Полученный сухой остаток обливают возможно малым количеством конц. аммиака, причем  $Ag_2SO_4$  растворяется с образованием комплексной соли:  $Ag_2SO_4 + 4NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]_2SO_4$ . Раствор фильтруют и дают кристаллизоваться. Полученные кристаллы могут быть перекристаллизованы из небольшого количества воды, содержащей аммиак.

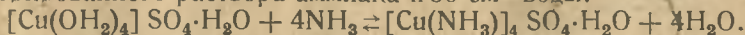
**Свойства.**  $Ag_2SO_4 \cdot 2NH_3$  кристаллизуется в виде бесцветных столбчатых кристаллов. При растворении в чистой воде соль частично теряет аммиак, при нагревании этот процесс идет сильнее, и в конце концов получается  $Ag_2SO_4$  (сходство аммиакатов с кристаллогидратами).

#### 148. Серноокислый тетрааммиакат окиси меди $[Cu(NH_3)_4] SO_4 \cdot H_2O$ .

(Тетраамминокуприсульфат).

Во всех кристаллогидратах солей меди вода может быть заменена на аммиак, а безводные медные соли в атмосфере аммиака будут поглощать последний так же, как во влажном воздухе они поглощают воду. Наиболее характерны медноаммиачные соединения с координационным числом 4.

Для получения тетрааммиаката серноокислой меди 50 г истолченного в мелкий порошок медного купороса растворяют в смеси из 75 см<sup>3</sup> концентрированного раствора аммиака и 50 см<sup>3</sup> воды:



Полученный темносиний раствор (в случае надобности профильтрованный через асбест или стеклянный фильтр) осаждают затем 75 см<sup>3</sup> спирта, который прибавляют медленно (не перебалтывая раствора), по каплям. Раствор ставят в холодное место и дают кристаллизоваться в течение нескольких часов. Соль выделяется в виде васильковых длинных игольчатых кристаллов. Кристаллы переносят на фильтр и промывают сначала смесью равных объемов спирта и концентрированного раствора аммиака, подконец — спиртом и эфиром. Выход — почти количественный.

Свойства  $CuSO_4 \cdot 4NH_3 \cdot H_2O$  при нагревании теряет аммиак и переходит, подобно  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , в конце концов в простую соль  $CuSO_4$ . При

растворении в воде происходит частичный гидролиз с заменой молекул аммиака на молекулы воды, протекающий тем сильнее, чем более разбавлен раствор.

#### 149. Хлорный тетрааммиакат окиси меди $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

(Тетрамминокуприхлорид).

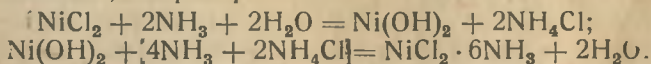
В противоположность соответствующей серноокислой соли (см. предыдущую задачу), хлорная аммиачная соль меди хорошо растворима в воде и не так прочно удерживает аммиак. Ее получают при сильном насыщении аммиаком растворов хлорной меди.

17 г кристаллической хлорной меди растворяют в 15 см<sup>3</sup> воды и пропускают через раствор по широкой трубке сухой газообразный аммиак. Смесь при этом разогревается почти до кипения, поэтому ее охлаждают снаружи текучей водой (из водопровода). Когда получится прозрачный интенсивно-синий раствор, прибавляют 8 см<sup>3</sup> спирта и продолжают насыщение аммиаком, охлаждая колбу льдом. Выделившуюся соль отсасывают, промывают спиртом, к которому прибавляют немного концентрированного раствора аммиака, затем чистым спиртом и под конец эфиром. После этого отсасывают досуха. Выход 15—18 г. Препарат должен быть тотчас же перенесен в герметически закрывающуюся банку, в противном случае соль быстро потеряет аммиак. Кристаллы ярковасилькового цвета.

#### 150. Хлористый гексаммиакат закиси никеля $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ .

(Гексамминоникельхлорид).

Образуется подобно другим аммиачным солям никеля при обработке простых солей никеля или их водных растворов концентрированным раствором аммиака, например:



При приготовлении этой соли можно исходить из технического металлического никеля и связать работу с задачей получения солей никеля, совершенно свободных от примеси кобальта.

По методу Серенсена<sup>1</sup> 10 г никелевых кубиков растворяют в азотной кислоте, выпаривают досуха и растворяют в возможно малом количестве воды. К полученному раствору прибавляют такое количество конц. аммиака (25%-ного или выше), чтобы осталось нерастворенной лишь небольшая его часть, и фильтруют; для этого требуется около 100 см<sup>3</sup> раствора  $\text{NH}_3$ . В осадке находятся гидраты окислов железа, алюминия, никеля, кобальта, следы марганца и свинца, в растворе — аммиакаты никеля и кобальта (закисного). Если бы осадок оказался содержащим слишком много никеля, то нужно растворить его в возможно малом количестве конц. соляной кислоты и еще раз осадить аммиаком, как описано выше. Отфильтровав второй раствор, присоединяют его к первому; прибавляют 25 см<sup>3</sup> насыщенного при 25—30° раствора хлористого аммония в аммиачной воде и пропускают через раствор в течение одного часа ток воздуха.

<sup>1</sup> Sørensen. Zeit. f. anorgan. Chemie, 5, 362 (1894).

Аммиачные соли закиси кобальта окисляются при этом в соответствующие соединения окиси кобальта. После этого прибавляют насыщенного аммиачного раствора хлористого аммония и осаждают хлористый гексаммиакат никеля. Последний в аммиачном растворе нашатыря почти совершенно нерастворим, аммиачные же соли кобальта, напротив, остаются в растворе. Хлористый аммоний прибавляют до тех пор, пока осадок не перестанет выделяться (для этого требуется около 100 см<sup>3</sup> раствора), хорошо перемешивают и тотчас же фильтруют. Осадок промывают сначала декантацией 2—3 раза смесью равных объемов насыщенного аммиачного раствора NH<sub>4</sub>Cl и концентрированного раствора аммиака, затем 3—4 раза концентрированным раствором аммиака, после этого — смесью спирта и концентрированного аммиачного раствора и наконец — чистым спиртом. Осадок после этого не должен пахнуть аммиаком. Его сушат при 100° (лучше всего — в паровом шкафу). Выход сырого продукта 28—30 г. Препарат все же еще содержит следы кобальта.

Дальнейшую очистку его ведут следующим образом: сухую соль насыпают на фарфоровой чашке и оставляют в течение двух дней на воздухе при частом перемешивании. Часть никелевой соли при этом разлагается, но вся закисная соль кобальта при этом нацело окисляется. После этого соль растворяют при слабом нагревании в 100—125 см<sup>3</sup> 3%-ного раствора аммиака, причем примесь кобальта остается нерастворенной. Раствор фильтруют и проделывают с ним всю работу осаждения раствором нашатыря с начала и до конца, как указано выше. Выход чистого продукта—26 г. Испытание на кобальт производится следующим образом: 1 г препарата растворяется в 15 см<sup>3</sup> 18—20%-ной соляной кислоты, и к раствору прибавляют 15 см<sup>3</sup> 50%-ной уксусной кислоты и 15 см<sup>3</sup> реактива на кобальт ( $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол в уксусной кислоте). После трехчасового стояния раствор не должен обнаруживать муты и выделять осадка.

**С в о й с т в а.** [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> представляет собой светлофиолетовый кристаллический порошок, слегка гигроскопичный. В сухом воздухе медленно распадается с выделением аммиака. Растворим в холодной воде. При кипячении водного раствора разлагается, выделяя гидрат закиси никеля: [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O = Ni(OH)<sub>2</sub> + 2NH<sub>4</sub>Cl + 4NH<sub>3</sub>.

**151. Азотнокислый гексаммиакат окиси хрома [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.**  
(Гексамминохроминитрат).

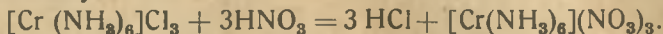
**152. Хлористый хлоропентаммиакат окиси хрома Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>.**  
(Хлоропентамминохромхлорид).

При взаимодействии с жидким аммиаком безводный хлорный хром соединяется частью с шестью, частью с пятью молекулами аммиака, образуя соли состава: CrCl<sub>3</sub>·6NH<sub>3</sub> = [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub> и CrCl<sub>3</sub>·5NH<sub>3</sub> = [Cr(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>. Обе соли различаются по своей растворимости в воде: гексаммиакат хлорного хрома хорошо растворим в воде и действием крепкой азотной кислоты выделяется из раствора в виде нитрата. Хлоропентаммиакат, напротив, в воде растворим с трудом, его очищают затем перекристаллизацией.

Реакцию ведут следующим образом: 8—10 г тонко истертого в порошок безводного хлорного хрома вносят в широкую пробирку, диаметром 5—6 см, и погружают последний в охлаждающую смесь из твердой угле-

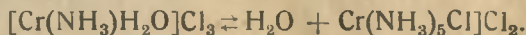
кислоты и смеси спирта с эфиром (температура около 70—80°), находящуюся в Дьюаровском сосуде. Закрыв пробирку пробкой с проходящими через нее двумя стеклянными трубками для притока и отвода газа, пропускают через нее совершенно сухой и чистый газообразный аммиак, который и конденсируется в пробирке. Фиолетовый порошок хлорного хрома переходит при этом в красновато-бурую массу продуктов присоединения аммиака. Когда реакция образования аммиака закончится, ток газа прекращают, жидкий аммиак вместе с продуктами реакции выливают в фарфоровую чашечку и дают аммиаку испариться. Осадок растирают с 30—37 см<sup>3</sup> воды, охлажденной льдом, отсасывают и промывают небольшим количеством воды до тех пор, пока стекающий фильтрат не станет красным.

Из фильтрата, содержащего главным образом хлорид гексаммиаката окиси хрома осаждают концентрированной азотной кислотой соответствующую азотнокислую соль:



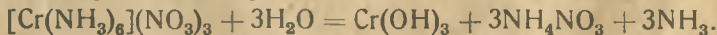
Полученный сырой продукт перекристаллизовывают, растворяя в небольшом количестве теплой воды, подкисленной несколькими каплями азотной кислоты, и медленно осаждают профильтрованный раствор крепкой азотной кислотой. Выход 7—8 г.

Красный осадок, состоящий из хлорида хлоропентаммиаката окиси хрома, обрабатывают при нагревании конц. соляной кислотой, смешивают по охлаждению с водой и затем отсасывают и промывают небольшим количеством холодной воды. После этого по возможности быстро растворяют в 400—500 см<sup>3</sup> воды, предварительно нагретой до 50° и подкисленной несколькими каплями соляной кислоты, тотчас же быстро фильтруют раствор через большой складчатый фильтр, прибавляют затем к фильтрату равный объем конц. соляной кислоты и дают кристаллизовываться. Хлоропентаммиакат в водном растворе частично гидролизует с образованием аквосоединений, которые при подкислении соляной кислотой снова дают хлоропентаммиакат:



Полученные красивые красные блестящие кристаллы соли промывают разбавленной соляной кислотой (1:1), затем алкоголем и сушат в эксикаторе. Выход — около 5—6 г.

Свойства.  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  кристаллизуется в оранжево-желтых кристалликах, растеоряющихся в воде (1 вес. часть на 30—40 вес. частей воды) с оранжево-красной окраской. Нерастворим в разбавленной азотной кислоте и спирте. Из водных растворов при длительном стоянии выделяется гидрат окиси хрома:



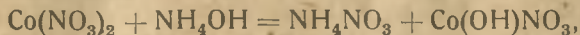
При кипячении этот процесс идет очень быстро. Путем обменного разложения можно получить другие соли гексаммиаката окиси хрома, заменяя NO<sub>3</sub>-ион на другие кислотные остатки.

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  образует красивые красные блестящие кристаллы, в высшей степени похожие на соответствующую соль кобальта. Из трех атомов хлора, ионогенны только два, и только два осаждаются азотно-кислым серебром.

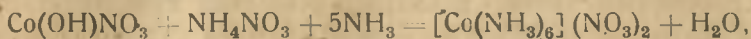
**153. Азотнокислый гексаммикат закиси кобальта**  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3 =$   
 $= [\text{Co}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_2$ .

(Гексамминокобальтонитрат).

Получается подобно другим комплексным аммиачным соединениям двухвалентного кобальта при осаждении концентрированного раствора закисной соли крепким раствором аммиака без доступа воздуха. Сначала осаждается основная азотнокислая соль закиси кобальта:

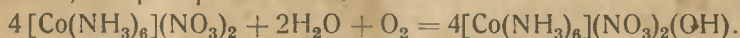


которая растворяется затем в избытке аммиака с образованием гексаммиката закиси кобальта:



окрашивающего раствор в виннокрасный цвет. Реакцию ведут в приборе (рис. 24), из которого прежде чем начать осаждение удаляют воздух каким-либо индифферентным газом (водородом или азотом, но не двуокисью углерода). Из осажденного раствора очень быстро выпадают розовато-красные кристаллы; когда кристаллизация закончится, кристаллы по возможности быстро отсасывают, промывают аммиаком, отжимают на бумаге и сушат в вакуум-эксикаторе. В твердом виде соль значительно более устойчива на воздухе, нежели в растворенном.

**С в о й с т в а.**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] (\text{NO}_3)_2$  кристаллизуется в красновато-розовых кубиках, в водном растворе распадается на аммиак и зеленую основную соль. На воздухе аммиачные растворы быстро окисляются, превращаясь в аммиакаты окиси кобальта, например по схеме:



**154. Хлористый хлоропентаммикат окиси кобальта**  $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3 =$   
 $= [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .

(Хлоропентамминокобальтихлорид).

Для получения аммиачных соединений окиси кобальта в качестве исходного продукта приходится брать соли закиси кобальта, ибо трехвалентный кобальт сколько-нибудь прочных простейших солей не образует. Напротив, комплексные аммиачные соли окиси кобальта очень устойчивы и значительно прочнее соответствующих закисных солей. Последние в присутствии воздуха вообще не могут быть получены, так как тотчас же окисляются и переходят в окисные (см. предыдущую задачу). На этом и основано получение различных кобальтиаков, число которых очень велико.

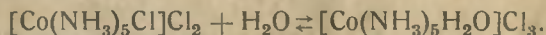
При взаимодействии закисных солей кобальта с аммиаком и одновременным их окислением обычно образуется сразу несколько различных продуктов (ср. с хромом, стр. 170), характеризующихся различным составом, степенью устойчивости и отношением к воде. Варьируя условия опыта,



Рис. 24.

можно выделить желаемый продукт в большем количестве. Наиболее легко получается хлоропентаминокобальтихлорид, благодаря своей малой растворимости в солянокислых растворах. Он может служить далее в качестве исходного сырья для получения ряда других кобальтиаков.

Рецептура изготовления его следующая: 20 г углекислого кобальта растворяют в возможно малом количестве соляной кислоты; раствор, если нужно, фильтруют и смешивают на холоду с 950 см<sup>3</sup> 10%-ного раствора аммиака и раствором 50 г углекислого аммония в 250 см<sup>3</sup> воды. Полученную смесь, содержащую гекеаминовые соединения закисного кобальта, окисляют затем в течение 3 час. сильным током воздуха. Для этой операции нет надобности иметь баллон со сжатым воздухом: колбу с раствором закрывают герметически пробкой с проходящими через нее двумя стеклянными трубками, — одной доходящей до дна колбы, другой короткой, чуть-чуть выступающей из пробки. Короткую трубку присоединяют к водоструйному разрежательному насосу и пускают последний в ход. Для того, чтобы в случае ослабления водяного напора не засосало водопроводную воду, в колбу с реакционной смесью, между колбой и водоструйным насосом, ставят склянку с предохранительным клапаном. В качестве продуктов окисления получается главным образом оксикобальтамминхлорид  $[\text{Co}_2\text{O}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_4$  в смеси с хлоридами карбонатотетраммиаката окиси кобальта  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{CO}_3]\text{Cl}$  (см. задачу № 157) и аквопентаммиаката окиси кобальта  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ . По окончании окисления прибавляют к раствору 150 г хлористого аммония, выпаривают на водяной бане до кашицеобразной консистенции (при этом оксикобальтаммин переходит в хлоропентаминхлорид) и обрабатывают при помешивании соляной кислотой до тех пор, пока не прекратится выделение углекислого газа (соляная кислота разрушает карбонатотетраммиакат, переводя его в конце концов в  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (см. задачу № 157). Затем прибавляют 10 см<sup>3</sup> конц. аммиака и нагревают смесь, разбавленную до 400—500 см<sup>3</sup>, в течение часа на водяной бане. Хлоропентаммиакат переходит при этом в раствор в виде аквопентамино-соединения:



После прибавления 350 см<sup>3</sup> концентрированной кислоты и  $1\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  часовом нагревании на водяной бане выделяется хлорид хлоропентаммиаката. Охладив смесь, осадок отсасывают и промывают разбавленной соляной кислотой.

Для получения чистого препарата  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  сырой продукт растворяют в 300 см<sup>3</sup> 2%-ного раствора аммиака. Оставшийся нерастворенным осадок выщелачивают 2 раза 50 см<sup>3</sup> 2%-ного раствора аммиака и осаждают соединенные фильтраты 300 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты при нагревании в течение  $\frac{3}{4}$  часа на водяной бане. После полного охлаждения соль отсасывают и промывают сначала разбавленной соляной кислотой, а затем спиртом. Выход 30—34 г — почти теоретический согласно суммарному уравнению:



С в о й с т в а. Хлоропентаминокобальтихлорид кристаллизуется в ромбических рубиново-красных (отсюда его старое название «пурпуреосоль») кристаллах. Мало растворим в воде и хорошо в слабоаммиачных рас-

творях, переходя при этом в аквопентаммино-соль (см. выше), нерастворим в соляной кислоте. Водные растворы при кипячении разлагаются. При прокаливании твердой соли в тигле остается  $\text{CoCl}_2$ .

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  дает характерные реакции: 1) с  $\text{HgCl}_2$  тотчас выпадают красивые длинные розово-красные игольчатые кристаллы двойной соли состава  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{HgCl}_2$ . 2)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  медленно осаждает оранжево-желтые сростки нежных, тонких игл или большие плоские призмы:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cr}_2\text{O}_7$ . 3)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4$  дает кирпично-бурые кристаллы:  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{CrO}_4$ . 4) Щавелевокислый аммоний выделяет группы хорошо образованных красивых красных призм. Для определения структуры мелких кристалликов их рассматривают под микроскопом.

### 155. Хлорный гексаммиакат окиси кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ .

(Гексамминокобальтихлорид).

Получается из хлоропентамминкобальтихлорида при нагревании последнего с аммиаком под давлением:



В хорошо закупоренный сосуд для нагревания под давлением (можно воспользоваться также хорошей бутылкой из-под газированных вод, например из-под сельтерской воды) вносят 10 г хлористого хлоропентаммиаката окиси кобальта, 8 г хлористого аммония и 100  $\text{см}^3$  20%-ного раствора аммиака. Бутылку плотно заворачивают в полотенце и крепко привязывают к ней кусок деревяшки в качестве рукоятки. Все погружают в большой котелок с водой, укрепляя таким образом, чтобы из воды торчал только кусок дерева, и бутылка не касалась бы дна котелка, и нагревают в течение 6 час. в кипящей воде. Каждые 2 часа сильно взбалтывают. Так как в бутылке развивается сильное давление аммиака и при ненадежной склянке может произойти взрыв, всю операцию лучше производить в каком-либо обособленном месте; необходимо также перед каждым взбалтыванием давать бутылке немножко охладиться вне ванны. По истечении 6 час.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  должен уже нацело превратиться в  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ . Охладив бутылку, ее осторожно вскрывают, не разворачивая полотенца и направив горло бутылки от себя. Содержимое выливают в чашку и оставляют стоять открытым на воздухе или под тягой в течение суток, чтобы дать испариться аммиаку. Затем разбавляют 300—400  $\text{см}^3$  воды, прибавляют 50  $\text{см}^3$  конц. соляной кислоты и нагревают смесь в колбе в течение часа на водяной бане. После этого еще прибавляют 250  $\text{см}^3$  конц. соляной кислоты и быстро охлаждают при помешивании. Выделившийся желтый осадок отсасывают на плотном фильтре и промывают 20%-ной соляной кислотой.

Для получения чистого препарата сырой продукт выщелачивают возможно малым количеством воды (в 100  $\text{см}^3$  воды растворяется около 5 г гексамминохлорида), отфильтровывают от небольшого количества обычно остающегося хлорида хлоропентаммиаката кобальта и осаждают при охлаждении желтый фильтрат, приливая медленно по каплям  $\frac{1}{2}$  объема конц. соляной кислоты. Выпавшие кристаллы отсасывают и промывают спиртом, пока фильтрат не будет стекать совершенно нейтральным, и сушат на воздухе.

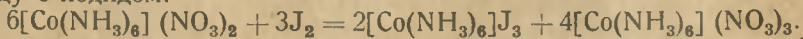
С в о й с т в а.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  образует винно-красные или коричнево-оранжево-красные дихроичные кристаллы моноклинической системы. Водные растворы имеют нейтральную реакцию. При долгом кипячении разлагаются с выделением аммиака, переходя в  $\text{Co}(\text{OH})_3$ .

Гексамминокобальтихлорид дает следующие характерные реакции. Из насыщенного на холоду раствора: 1) хлорная ртуть дает тотчас обильное выделение объемистого осадка двойной соли  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \cdot 3\text{HgCl}_2$ , слабоокрашенной в бледнорозовый цвет; 2)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  выделяет тотчас же мелкий кристаллический осадок  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)_3$  буроватого цвета (микроскоп!); 3)  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  быстро осаждает буровато-желтые пучки игл  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CrO}_4)_3$ ; 4)  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$  выделяет труднорастворимый в воде оксалат  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  в виде небольших бледных буровато-желтых неправильных кристалликов.

### 156. Азотнокислый гексаммиакат окиси кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ .

(Гексамминокобальтинитрат).

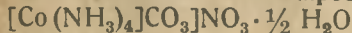
Получается при окислении соответствующей закисной соли иодом, наряду с иодидом:



В качестве исходного продукта берут углекислый или азотнокислый кобальт. Методика приготовления заключается в следующем.

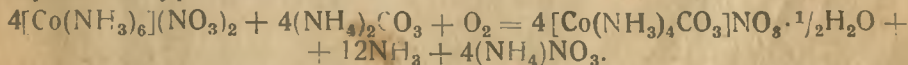
24 г углекислого кобальта растворяют при нагревании в рассчитанном количестве азотной кислоты. К отфильтрованному раствору, разбавленному до 100 см<sup>3</sup>, прибавляют 200 см<sup>3</sup> концентрированного раствора аммиака, нагревают до кипячения и окисляют 25,4 г иода, внося его в реакционную смесь небольшими порциями. Наступает энергичная реакция, и выделяется желто-бурый осадок гексаммиакатов окиси кобальта. Окисление занимает около получаса. Смесь охлаждают, дают постоять 2 часа и затем отфильтровывают осадок, промывая его аммиачной водой; остаток кипятят затем в колбе с 200 см<sup>3</sup> 56%-ной азотной кислоты, причем происходит обильное выделение паров иода, благодаря разрушению иодида. Эти пары частично могут быть сконденсированы и собраны; для этого в колбу вставляют воронку, которую покрывают другой воронкой так, чтобы образовался двойной конус. По удалении всего иода осадок переносят на фильтр, отсасывают и промывают сначала разбавленной соляной кислотой, затем разбавленной азотной кислотой и наконец спиртом до нейтральной реакции. Сушат в паровом сушильном шкафу; выход—около 22 г.

### 157. Азотнокислая соль карбонатотетраммиаката окиси кобальта.



(Карбонатотетрамминокобальтинитрат).

Получается при окислении гексамминокобальтонитрата в аммиачной среде в присутствии большого избытка углекислого аммония. Суммарное уравнение реакции образования карбонатотетраммиаката может быть выражению уравнением:



Методика приготовления следующая: 20 г углекислого кобальта растворяют в строго рассчитанном количестве конц. азотной кислоты

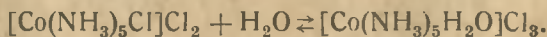
(можно исходить, само собой разумеется, и из готового препарата азотно-кислого кобальта); разбавляют раствор всдой до  $200 \text{ см}^3$  и приливают его к смеси, состоящей из  $250 \text{ см}^3$  концентрированного раствора аммиака и раствора  $100 \text{ г}$  углекислого аммония в  $500 \text{ см}^3$  воды. Через полученный интенсивно-фиолетовый раствор пропускают затем в течение 3 час. сильный ток воздуха (см. указание на стр. 173); цвет раствора изменяется при этом на кроваво-красный. По окончании окисления раствор концентрируют выпариванием в фарфоровой чашке до объема в  $300 \text{ см}^3$ , причем во время выпаривания каждые 15 мин. прибавляют приблизительно по  $5 \text{ г}$  углекислого аммония (всего  $25 - 30 \text{ г}$ ); после этого, быстро отфильтровав от незначительных примесей, сгущают до  $200 \text{ см}^3$ , прибавляя небольшими порциями еще  $10 \text{ г}$  углекислого аммония, и дают затем раствору кристаллизаться, медленно его охлаждая. Выделяются красивые большие пурпурного цвета кристаллы в виде блестящих табличек. Их отсасывают и промывают сначала небольшим количеством воды, затем разбавленным спиртом и наконец чистым спиртом. Упаривая маточный раствор, можно получить вторую фракцию менее чистого продукта; его выщелачивают при обыкновенной температуре  $15$ -кратным весом количеством воды, и фильтрат медленно осаждают двумя-тремя объемами спирта. Выделившуюся соль промывают, как выше. Общий выход  $22 - 25 \text{ г}$ .

**С в о й с т в а.** Азотнокислый карбонатотетраммиакат окиси кобальта кристаллизуется в очень красивых пурпурного цвета блестящих табличках. Растворяется в воде с кроваво-красным цветом. При подкислении раствора соляной кислотой превращается в  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , а при дальнейшей обработке аммиаком — в  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ , который при нагревании с конц. соляной кислотой переходит в  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ .

По тому же самому методу могут быть приготовлены и другие соли карбонатотетраммиаката окиси кобальта, если растворять исходный продукт  $\text{CoCO}_3$  — в соответствующих кислотах.

### 158. Хлорный аквопентаммиакат окиси кобальта $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ . (Аквопентамминокобальтихлорид).

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , растворяясь в водном растворе аммиака, подвергается гидролизу, образуя аквопентаммиакат окиси кобальта, причем реакция эта обратима и при нагревании аквосоединения с соляной кислотой снова получается хлоропентаминохлорид:



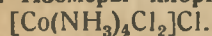
Если же соляной кислотой действовать на холоду и медленно, то можно выделить аквосоль, так как в соляной кислоте она нерастворима и на холоду устойчива.

В литровой колбе, нагревая на водяной бане, растворяют при взбалтывании  $10 \text{ г}$  хлористого хлоропентаммиаката окиси кобальта в  $300 \text{ см}^3$  5%-ного раствора аммиака. Отфильтровав, если это окажется нужным, охлаждают раствор сначала водой, а затем льдом до  $0^\circ$  и медленно, по каплям, прибавляют из капельной воронки при постоянном помешивании и непрерывном охлаждении конц. соляной кислоты, пока раствор не даст кислой реакции. Полученный светлый кирпично-красный («розео-

соль») кристаллический осадок промывают разбавленным наполовину спиртом и высушивают при умеренной температуре. Выход—10 г. Полученный препарат загрязнен примесью гексамминохлорида. Для отделения от последнего сырой продукт обрабатывают холодным раствором 2%-ного аммиака (на каждые 10 г берут около 75 см<sup>3</sup> раствора аммиака) и, отфильтровав от оставшегося нерастворенным гексаммиаката, медленно, как описано выше, осаждают охлажденный льдом раствор конц. соляной кислотой. Осадок отсасывают, промывают разбавленной соляной кислотой (1 объем конц. кислоты на 1 объем воды), затем спиртом — до нейтральной реакции — и высушивают при обыкновенной температуре.

**С в о й с т в а.**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$  образует кирпично-красный дихроичный явно кристаллический порошок. Одна часть соли растворяется при 10° приблизительно в 5 частях воды. При 100° теряет воду и переходит в  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ . В нейтральных растворах при кипячении разлагается. Если вместо соляной кислоты осаждение аммиачного раствора вести щавелевой кислотой, то получается соответствующая щавелевокислая соль  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  в виде яркокрасного кристаллического порошка.

### 159. Изомеры хлористого дихлоротетраммиаката окиси кобальта.



(Дихлоротетрамминокобальтихлорид).

Все аммиакаты кобальта, с двумя кислотными остатками в комплексе встречаются в двух изомерных формах. Этот факт привел, как известно, Вернера к пространственному толкованию координационного числа (см.

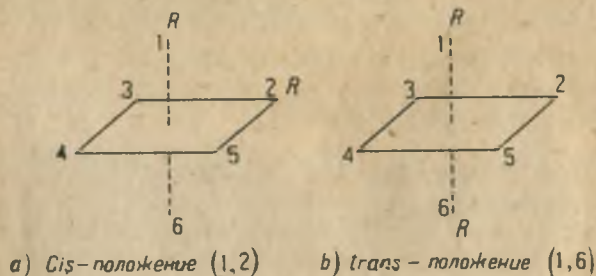


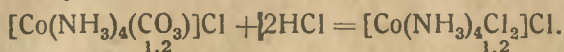
Рис. 25.

стр. 166). В комплексах с координационным числом 6 молекулы или кислотные остатки располагаются вокруг центрального атома как бы по углам описанного вокруг него октаэдра. При таком расположении молекул в комплексе для тех из них, у которых две молекулы или радикалы отличны от прочих четырех, возможны два пространственных изомера (рис. 25): изомер, у которого оба остатка расположены по осям октаэдра, — *trans*-положение, и изомер, у которого оба остатка располагаются по ребру, — *cis*-положение.

Хлористый дихлоротетраммиакат окиси кобальта может быть получен в двух изомерных модификациях: один — с атомами хлора в положении

1,2— окрашен в фиолетовый цвет («виолео-соль»), другой — с атомами хлора в положении 1,6 — зеленого цвета («празео-соль»).

1.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]_1\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (виолео-соль) получается при обработке хлористого карбонатотетраммиаката на холоду насыщенным спиртовым раствором хлороводорода (готовится насыщением при  $0^\circ$  сухим хлороводородом абсолютного спирта). На 20 г соли берут двойное количество спиртового раствора и взбалтывают смесь до тех пор, пока не прекратится выделение двуокси углерода:



Полученная виолео-соль довольно быстро в присутствии свободной соляной кислоты превращается в свой изомер (празео-соль) и потому всегда бывает ею загрязнена. Чем ниже температура, тем медленнее идет это превращение. Полученную серо-голубую смесь обоих изомеров быстро отсасывают и промывают спиртом до нейтральной реакции фильтрата. Осушив на глиняной тарелке, растворяют затем в возможно малом количестве воды, причем виолео-соль растворяется, празео-соль остается нерастворенной. Полученный раствор тотчас же насыщают  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , причем виолео-соль выделяется в виде кристаллов. Их переносят на пористую глиняную пластинку и промывают небольшим количеством водного спирта.

Виолео-соль получается в виде мелкокристаллического фиолетового осадка.

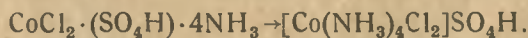
2.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]_1\text{Cl}_2$  — (празео-соль). Хлористый карбонатотетраммиакат окиси кобальта в твердом виде растирается (при охлаждении охладительной смесью) с конц. соляной кислотой:



После того как прекратится выделение  $\text{CO}_2$  растворяют продукт реакции в конц. серной кислоте:



и прибавляют затем конц. соляной кислоты до тех пор, пока не прекратится вспенивание массы и новое добавление кислоты не вызывает больше выделения осадка. Затем смесь осаждают сгоять в закупоренной колбе несколько дней, в течение которых совершается полное превращение соли в кислый сульфат дихлоротетраммиаката:



Полученный осадок отфильтровывают через асбест или стеклянный фильтр и промывают спиртом, а затем эфиром. Для перевода в хлористую соль его растворяют в небольшом количестве воды и обрабатывают конц. соляной кислотой. Затем отсасывают и промывают спиртом до нейтральной реакции. Празео-соль кристаллизуется в виде зеленых дихроичных игл или округлых зерен, легко растворимых в воде. Водные растворы скрашены вначале в зеленый цвет, но через короткое время становятся сначала фиолетовыми, благодаря образованию  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]_1\text{Cl}_2$ , а затем розовато-красными: переход в  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}_3$ .

В обоих изомерах из трех атомов хлора, входящих в молекулу  $\text{CoCl}_3 \cdot 4\text{NH}_3$ , ионогенен только один (только один осаждается  $\text{AgNO}_3$ ).

160. Хлористый нитропентаммиакат окиси кобальта  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ .  
(Нитропентамминскобальтихлорид)

Получается из хлористого хлоропентаммиаката заменой в последнем хлора на нитрогруппу. 20 г хлоропентаммиаката растворяют при нагревании на водяной бане и постоянном взбалтывании в 250  $\text{см}^3$  2-процентного аммиака. Реакцию ведут в эрленмейеровской колбе, прикрыв ее часовым стеклом:  $(\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl})\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ . Раствор отфильтровывают (от следов окиси кобальта) охлаждают, слегка подкислив слабой соляной кислотой, прибавляют 25 г кристаллического азотистокислого натрия и нагревают затем на водяной бане до тех пор, пока образовавшийся первоначальный красный осадок нацело не растворится. Охладив затем окрашенную в желто-бурый цвет жидкость (причем появляется обильный кристаллический осадок), приливают к ней осторожно 250  $\text{см}^3$  конц. соляной кислоты, дают охладиться и отсасывают выделившиеся кристаллы хлористого нитропентаммиаката на плотном фильтре, промывая сначала разбавленной соляной кислотой (1 обьем конц. кислоты на 1 обьем воды), затем спиртом до нейтральной реакции и сушат на воздухе. Выход — 19 г.

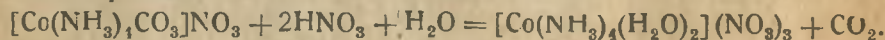
Свойства.  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_2)]\text{Cl}_2$  кристаллизуется в больших буровато-желтых красиво иризирующих кристаллах. Довольно хорошо растворяется в горячей, хуже — в холодной воде.

161. Изомеры динитротетраммиаката окиси кобальта  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{X}$

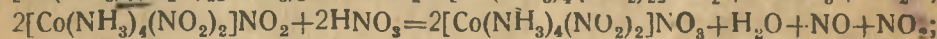
Подобно дихлоротетраммиакату (см. № 159) соли динитротетраммиаката так же известны в двух изомерных модификациях: «флаво-солей», отвечающих *cis*-форме, и «кроцео-солей», отвечающих *trans*-форме.

1. Флаво-соли:

а) Азотнокислая флаво-соль  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{NO}_3$  (динитро-(1,2)-тетрамминокобальтинитрат). Для приготовления ее исходят из 10 г азотнокислого карбонатотетраммиаката окиси кобальта, растворяя его на холоду в смеси из 100  $\text{см}^3$  воды и 14 г 40%-ной азотной кислоты (удельный вес 1,25). Образуется кровавокрасный раствор азотнокислого диаквотетраммиаката окиси кобальта:



К этому раствору прибавляют постепенно 20 г кристаллического нитрита натрия и погружают колбу со смесью на 7—8 минут в кипящую водяную ванну до появления интенсивной буро-желтой окраски; после этого тотчас же охлаждают и прибавляют 130  $\text{см}^3$  40%-ной азотной кислоты; происходит вспенивание массы и сильное выделение окислов азота. Процессы, идущие здесь, могут быть выражены следующими уравнениями:



Смесь оставляют стоять до следующего дня, отсасывают выделившийся осадок флаво-соли и промывают небольшим количеством азотной кислоты и спиртом до нейтральной реакции. Выход — 8 г.

Для очистки соль перекристаллизовывают из 25 см<sup>3</sup> воды, слабо подкисленной уксусной кислотой: выкристаллизовываются светлорубые кристаллические листочки или призмы ромбической системы. Их отсасывают, промывают сначала наполовину разбавленным, затем чистым спиртом до нейтральной реакции и высушивают на бумаге. Выход чистого продукта — 6,5 г.

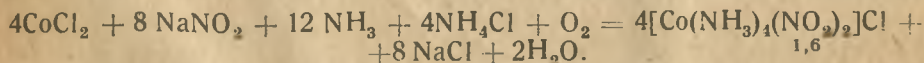
Качественные реакции на флаво-соль: 1) насыщенный на холоду раствор (растворимость 3 г в 100 г воды) азотнокислой флаво-соли дает с  $K_2CrO_4$  кристаллический осадок —  $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]_2Cr_2O_4$ , состоящий из зазубренных неправильных листочков, образующих крестообразные и прямоугольные разветвления (микроскоп!); 2) с  $K_2Cr_2O_7$  тотчас же образуется осадок красивых игл, складывающихся наподобие еловых веток (микроскоп!) —  $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]_2Cr_2O_7$ ; 3) при кипячении небольшого количества твердой соли с 1 см<sup>3</sup> конц. соляной кислоты выделяется зеленый осадок прозелита с окрашиванием раствора в синий цвет.

б) Хлористая флаво-соль:  $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$  может быть получена из азотнокислой: 1 г флаво-нитрата при слабом нагревании на водяной бане растворяют в 30 см<sup>3</sup> воды, прибавляют 2 г хлористого аммония, если нужно фильтруют и постепенно по каплям приливают 100 см<sup>3</sup> алкоголя. Через 24 часа отсасывают выделившийся осадок, промывают сначала разбавленным, затем чистым спиртом и высушивают в паровом сушильном шкафу. Выход — 0,9 г.

Хлористая флаво-соль кристаллизуется в листочках, окрашенных в интенсивно-желтый цвет.

## 2. Кроцео-соли:

а) Хлористая кроцео-соль  $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$  (динитро-(1,6)-тетраминокобальтихлорид) готовится следующим образом. К холодному профильтрованному раствору 50 г хлористого аммония и 67 г азотистокислого натрия в 375 см<sup>3</sup> воды прибавляют 75 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора аммиака и раствор 45 г кристаллического хлористого кобальта в 125 см<sup>3</sup> воды. Затем через раствор пропускают (см. стр. 173) в течение 4 час. ток воздуха, причем раствор, окрашенный вначале в бурозеленый цвет, становится зеленым с желтым оттенком и наконец выделяет осадок. Реакция образования кроцео-соли может быть выражена суммарным уравнением:



Через 12 час. осадок отсасывают и промывают водой до тех пор, пока проба фильтрата с щавелевокислым аммонием не будет давать осадка даже после долгого стояния (реакция, выраженная вышеприведенным уравнением, не единственная, которая здесь протекает, процесс на самом деле еще более сложен и ведет к образованию других аммиакатов, главным образом

нентаминовых соединений, которые и дают осадок с шавелевокислым аммонием).

Для очистки сырого продукта, содержащего нитрит, его растворяют по частям в горячей воде, подкисленной уксусной кислотой (на каждые 20 г осадка — 400 см<sup>3</sup> разбавленной уксусной кислоты), быстро фильтруют раствор через складчатый фильтр и фильтрат тотчас же осаждают раствором 40 г хлористого аммония. Охлаждают и дают стоять 24 часа. Выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают 90%-ным спиртом до исчезновения реакции на хлор, затем чистым спиртом и высушивают в эксикаторе. Выход не постоянен.

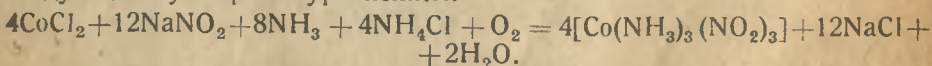
**Свойства и реакции.** Хлористая кроцео-соль кристаллизуется в красивых оранжево-желтых или винно-красных кристалликах. Для нее характерны следующие качественные реакции: холодный раствор хлористой кроцео-соли 1) дает с раствором  $K_2CrO_4$  желтый осадок коротких твердых кристалликов; 2) при взбалтывании с раствором  $K_2Cr_2O_7$  через некоторое время выделяются маленькие листочки, часто группирующиеся звездочками (микроскоп); 3) с азотной кислотой образует осадок темножелтых перистых кристалликов трудно растворимого в воде нитрата; 4) при кипячении небольшой пробы твердой соли с 1 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты образуется матово-красный осадок хлористого хлоронитротетраммиаката окиси кобальта  $[Co(NH_3)_4Cl(NO_2)]Cl$  (отличительная реакция от флаво-соли, которая при этой обработке переходит сразу в празео-соль).

б) Азотнокислая кроцео-соль  $[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$  получается непосредственно из хлористой при осаждении насыщенного на холоду раствора последней крепкой азотной кислотой. Выделившийся осадок отсасывают и промывают спиртом до нейтральной реакции. Соль кристаллизуется в темнорубых перистых кристаллах. В воде трудно растворима (в 100 г  $H_2O$  растворяется при обыкновенной температуре всего лишь 0,25 г соли).

## 162. Тринитротриаммиакат окиси кобальта $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$

(Тринитротриамминкобальт).

Получается при окислении смеси хлористого кобальта, хлористого аммония и азотистокислого натрия при большом избытке аммиака (ср. получение кроцео-соли). Реакция образования может быть выражена следующим суммарным уравнением:



45 г кристаллического хлористого кобальта растворяют в 125 см<sup>3</sup> воды и смешивают с холодным раствором 50 г хлористого аммония и 67 г азотистокислого натрия в 375 см<sup>3</sup> воды и 250 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора аммиака. Через смесь просасывают в течение 4 час. сильный ток воздуха (см. стр. 173). Полученный чистый бурый раствор разливают в три чашки и оставляют на три дня под тягой (или на открытом воздухе). Выделившийся кристаллический осадок отсасывают и промывают холодной водой до тех пор, пока фильтрат не перестанет давать реакции на хлор. Выход — около 35 г.

Для очистки сырой продукт распределяют на двух фильтрах и промывают 1—1¼ л горячей воды, подкисленной уксусной кислотой. Из прозрачного фильтрата выкристаллизовываются спустя некоторое время желто-бурые кристаллики тринитротриаммиаката. Кристаллы отсасываются и промываются спиртом. Выход — около 20 г.

**С в о й с т в а.**  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$  образует желто-бурые плоские иглы или листочки ромбической формы. В холодной воде мало растворим, в горячей растворяется лучше и без разложения. Раствор его не проводит электрического тока и не дает никаких осадков ни с хлорной ртутью, ни с хроматами или оксалатами. Все три кислотных остатка его следовательно неионогенны.

Тринитротриаммиакат окиси кобальта представляет собой пример комплексного неэлектролита.

### 163. Тетранитродиаминокобальтикислый аммоний $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$ . (Тетранитродиаминокобальтиат аммония).

Выделяется при окислении смеси того же состава, что и при двух предыдущих синтезах (кроцео-соли и тринитротриаминкобальта) в присутствии незначительного количества аммиака. Суммарное уравнение реакции:  

$$4\text{CoCl}_2 + 16\text{NaNO}_2 + 4\text{NH}_3 + 8\text{NH}_4\text{Cl} + \text{O}_2 = [4\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]\text{NH}_4 + 16\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}.$$

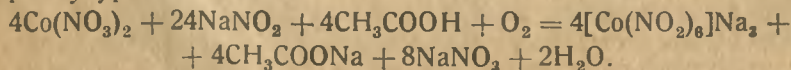
45 г кристаллического хлористого кобальта растворяют в 125 см<sup>3</sup> воды и прибавляют к смеси, состоящей из 50 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + 67 г  $\text{NaNO}_2$ , в 375 см<sup>3</sup> воды и 25 см<sup>3</sup> 20%-ного аммиака и окисляют затем раствор, пропуская сильный ток воздуха в течение 1½ часа (стр. 173). Отфильтровав раствор, сливают его в чашку и дают стоять под тягой или на открытом воздухе по крайней мере в течение 5 дней. Выделившиеся кристаллы отсасывают и промывают ледяной водой до исчезновения реакции на хлор. Для получения чистого продукта перекристаллизовывают из нагретой до 100° воды. Кристаллы промывают холодной водой, затем спиртом.

**С в о й с т в а.**  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]$  кристаллизуются в бурых ромбических призмах. При нагревании с рассчитанным количеством едкого кали выделяется аммиак, и получается хорошо кристаллизующаяся калийная соль. Из разбавленных растворов (1:500)  $\text{AgNO}_3$  осаждает блестящий кристаллический осадок (под микроскопом 8-сторонние и квадратные таблички) серебряной соли.

### Гексацидо-соединения.

#### 164. Гексанитрокобальтикислый натрий $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ . (Гексанитрокобальтиат натрия).

Образуется при окислении смеси азотнокислой соли закиси кобальта и азотистокислого натрия в уксуснокислой среде, согласно общему суммарному уравнению:



Метод приготовления состоит в следующем: растворяют при нагревании 150 г азотистокислого натрия и, охладив до 40—50°, смешивают 50 г азотнокислой соли закиси кобальта и приливают затем по частям при непрерывном помешивании 50 см<sup>3</sup> 50%-ной уксусной кислоты. Смесь окисляют затем в течение ½ часа сильным током воздуха. При этом выделяется осадок, которому дают осесть в течение 2-часового стояния. Жидкость фильтруют так, чтобы фильтрат был прозрачным, переносят осадок на фильтр и отсасывают его досуха. Если фильтрат мутен, его еще раз профильтровывают через тот же фильтр (надо иметь в виду, что фильтрование идет очень медленно). Осадок, состоящий из гексанитрокобальтата натрия и примеси соответствующей калийной соли (нитрит натрия обычно содержит примесь KNO<sub>2</sub>), выщелачивается 50 см<sup>3</sup> воды, нагретой до 70—80°, и полученный раствор, отфильтрованный от оставшегося нерастворенным K<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>], соединяют с основной частью раствора. Общий объем равен примерно 300 см<sup>3</sup>. Раствор осаждают 350 см<sup>3</sup> 96%-ного спирта, причем, для того чтобы осадок не был слишком тонкий и лучше фильтровался, спирт рекомендуется приливать из промывалки при постоянном помешивании. Дав осадку в течение нескольких часов осесть, его отсасывают, промывают спиртом, 4 раза по 25 см<sup>3</sup>, и эфиром, 2 раза по 25 см<sup>3</sup>, и сушат на воздухе. Выход 50—53 г.

Полученная таким образом соль все же не бывает достаточно чистой и часто при растворении в воде дает непрозрачный раствор. Ее очищают по Бильцу следующим образом. Сырой продукт делят на три части и каждую из них взбалтывают с полуторакратным количеством воды. Незначительные нерастворившиеся остатки отфильтровывают, а прозрачные фильтраты осаждают 50 см<sup>3</sup> смеси спирта и небольшого количества безводной уксусной кислоты (70:1). Осадок отсасывают, промывают спиртом и эфиром и сушат при температуре не выше 80°. Выход — 40%. Из соединенных маточных растворов можно выделить, осаждая раствором хлористого калия, K<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] в виде желтого, кристаллического осадка.

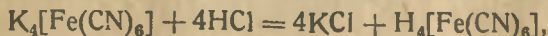
**С в о й с т в а.** Na<sub>3</sub>[Co(NO<sub>2</sub>)<sub>6</sub>] представляет собой тонкий желтый порошок, легко растворимый в воде. Служит чувствительным реактивом на калий.

### 165. Железистосинеродистоводородная кислота H<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]

(Гексациано-феррокислота).

Может быть легко выделена из своих солей, например из желтой кровяной соли K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>], сначала в виде продукта присоединения к эфиру, дающего затем при разложении в токе водорода свободную железистосинеродистоводородную кислоту.

К раствору 42 г железистосинеродистого калия (гексацианоферроат калия) в 350 см<sup>3</sup> воды приливают 120 г конц. соляной кислоты. Происходит обменное разложение:



если при этом выпадает осадок KCl, то его снова растворяют, добавляя некоторое количество воды.

К охлажденному раствору прибавляют около 50 см<sup>3</sup> эфира; через несколько часов выделяются микроскопические бесцветные, блестящие

таблички продукта присоединения к эфиру, которые отсасывают и промывают разбавленной соляной кислотой и примесью небольшого количества эфира. Для отделения от примеси хлористого калия растворяют в 50 см<sup>3</sup> спирта, фильтруют и снова осаждают 50 г эфира. Отсосав и хорошо промыв кристаллическую массу, переносят в совершенно сухую круглодонную колбочку и, закрыв колбу каучуковой пробкой с приводящей и отводящей стеклянными трубками, пропускают ток совершенно сухого водорода. Убедившись в том, что весь воздух из колбочки вытеснен водородом (стр. 41), нагревают на водяной бане до 80—90°. Приблизительно через час можно считать весь эфир удаленным. Выход около 12 г.

Для получения совершенно чистого продукта повторяют операцию растворения в спирте и осаждения эфиром и последующего разложения в токе водорода. Отсутствие калия проверяется спектроскопически.

**С в о й с т в а.**  $H_4[Fe(CN)_6]$  представляет собой белый кристаллический порошок, быстро окрашивающийся на воздухе в голубой цвет. Растворим в воде, спирте и не растворим в эфире. При нагревании без доступа воздуха устойчив до 100°, выше этой температуры разлагается на HCN и буро-серый  $Fe(CN)_2$ , который при дальнейшем нагревании превращается, часто с огненной вспышкой, в черное вещество, содержащее углерод, железо и азот. При длительном нагревании на воздухе  $H_4[Fe(CN)_6]$  распадается нацело, оставляя окись железа.

#### 166. Железосинеродистоводородная кислота $H_3[Fe(CN)_6]$ .

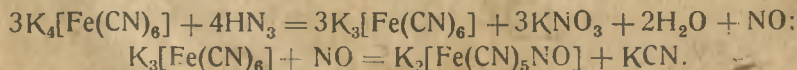
(Гексациано-ферриксиды).

Насыщенный на холоду водный раствор красной кровяной соли  $K_3[Fe(CN)_6]$  медленно и осторожно осаждают двойным или тройным объемом чистой дымящей соляной кислоты. Через несколько часов выделяется кристаллическая масса, состоящая из тончайших блестящих иголочек. Слив по возможности нацело с кристаллов жидкость, переносят массу на тарелку из простой глины и оставляют затем в эксикаторе над натронной известью до тех пор, пока не будет удалена вся соляная кислота.

**С в о й с т в а.**  $H_3[Fe(CN)_6]$  образует бурые тонкие блестящие иглы, легко растворимые в воде и спирте и не растворимые в эфире.  $H_3[Fe(CN)_6]$  легко разлагается на воздухе и окрашивается в зеленоватый цвет.

#### 167. Нитропруссидный натрий $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2H_2O$ .

По Р ю с т у<sup>1</sup> 40 г желтой кровяной соли измельчают в тонкий порошок и растворяют в стакане емкостью в 500 см<sup>3</sup> в 60 см<sup>3</sup> дистиллированной воды при нагревании. К полученному раствору приливают при помешивании 64 см<sup>3</sup> азотной кислоты (уд. вес. 1,24) и нагревают при умеренной температуре на водяной бане, пока реакция не закончится. При этом двухвалентное железо переходит в трехвалентное, и одновременно одна циановая группа в комплексе замещается на молекулу окиси азота согласно схематическим уравнениям:



<sup>1</sup> Anleitung zur Darstellung anorg. Präpar.

Реакция сопровождается рядом побочных процессов (взаимодействие цианистого калия и азотной кислоты), ведущих к образованию синильной кислоты, циана, углекислого газа, азота. Конец реакции констатируют, взяв пробу смеси в пробирку и осадив ее солью закиси железа: осадок должен быть не синим, а темнозеленым. По окончании реакции смесь оставляют стоять 2—3 дня и затем нейтрализуют содой, причем избытка соды нужно тщательно избегать. В щелочном растворе нитропруссидный натрий превращается в желтое нитропентациановое соединение закиси железа. Нейтральный раствор нагревают до кипения, фильтруют и полученный прозрачный раствор быстро сгущают выпариванием на голом огне. После охлаждения его осаждают равным объемом спирта, причем большая часть азотнокислого калия при этом выделяется. Осадок отфильтровывают, и фильтрат снова быстро выпаривают для удаления избытка спирта. Из концентрированного темнокрасного раствора выделяют при охлаждении рубиново-красные кристаллы, их отсасывают, промывают небольшим количеством воды и сушат между фильтровальной бумагой. Выпаривая маточный раствор, можно получить вторую фракцию кристаллов.

**С в о й с т в а.** Нитропруссидный натрий кристаллизуется в рубиново-красных прозрачных кристаллах, растворяющихся в воде (1 вес. часть на 2,5 части воды), а также спирте.

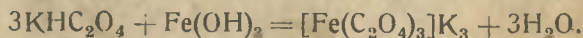
Если облить нитропруссидный натрий двойным по весу количеством концентрированного раствора аммиака и дать смеси постоять при 0 48 час., то он переходит в красиво кристаллизующуюся соль двухвалентного железа:



### 168. Щавелевокалиевая соль окиси железа $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

(Триоксалато-ферриат калия).

Получается соединением щавелевокислых солей окиси железа и калия. Таким образом образование комплексной соли по существу ничем не отличается от образования двойной соли (стр. 163). В качестве исходного продукта по Бильцу берут железный купорос, окисляют его и, осадив затем гидрат окиси железа, обрабатывают последний кислым щавелевокислым калием:



Метод приготовления следующий: 35 г железного купороса растворяют в 100 см<sup>3</sup> воды, нагревают до кипения и окисляют точно рассчитанное количество азотной кислоты (проба на железосинеродистый калий).

Раствор, разбавленный до 2 л, осаждают аммиаком, выделившийся гидрат окиси железа промывают несколько дней декантированием и переносят затем на большой складчатый фильтр, на котором промывают еще небольшим количеством горячей воды.

Полученный таким образом гидрогель окиси железа вносят по частям в горячий раствор 44 г кристаллического кислого щавелевокислого калия в 100 см<sup>3</sup> воды до тех пор, пока еще происходит растворение его. Такой раствор чувствителен к прямому солнечному свету. Отфильтровывают

раствор, сгущают до кристаллизации; выделившиеся красивые изумрудно-зеленые кристаллы промывают небольшим количеством воды и спиртом и высушивают над серной кислотой в вакуум-эксикаторе (из желтого стекла).

**С в о й с т в а.**  $K_2[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  кристаллизуется в изумрудно-зеленых кристаллах, на свету переходит в соответствующую соль закиси железа. Этим пользуются в платинотипии, так как закисное железо восстанавливает платину.

Аналогичным методом можно приготовить комплексные щавелево-кислые соли других двух- и трехвалентных металлов.

### 169. Кобальтотиоцианистый калий $K_2[Co(CNS)_4]$

(Тетрароданато-кобальтоат калия).

Растворяют при нагревании 14,5 г кристаллического азотнокислого кобальта и 24 г роданистого калия (раствор должен получиться по возможности более концентрированный), раствор охлаждают и оставляют несколько часов стоять. Происходит реакция:



Выделившийся азотнокислый калий отфильтровывают и промывают несколько раз амиловым спиртом, пока кристаллы не обесцветятся (на это идет около 40 г амилового спирта).

Фильтрат вместе со спиртом, употребленным для промывания, сильно взбалтывают в делительной воронке и отделяют затем жидкие слои друг от друга (отделение это требует внимания, так как оба слоя окрашены в темносиний цвет). Водяной слой еще раз два взбалтывают с 10—15 см<sup>3</sup> амилового спирта. Для получения хорошего препарата важно раствор амилового спирта, до его сгущения, освободить от механически увлеченных при взбалтывании капелек воды, что достигается путем переливания его несколько раз в сухие стаканы.

Для кристаллизации амиловоалкогольный раствор сгущают под хорошей тягой до  $\frac{1}{10}$  первоначального объема и к охлажденному раствору прибавляют постепенно 50—60 см<sup>3</sup> низкокипящего лигроина. Выделившиеся кристаллы отсасывают, промывают низкокипящим лигроином и высушивают над серной кислотой.

**С в о й с т в а.**  $K_2[Co(CNS)_4]$  кристаллизуется в игольчатых кристаллах, окрашенных в интенсивный темносиний цвет. В воде растворяется, причем соединение расщепляется на простые соли, окрашиваясь ионом  $Co^{++}$  в красный цвет:



Прибавление избытка роданистого калия способствует обратному соединению ионов в комплекс, и раствор становится снова синим.

### Полигаллоидные соединения.

#### 170. Ртутноиодистый калий $K_2[HgJ_4] \cdot 2H_2O$

(Театраиодомеркуроат калия)

Свеже-полученную (из 13,5 г  $HgCl_2$  и 16,6 г  $KJ$ ) и хорошо промытую иодную ртуть растворяют в горячем растворе 16 г иодистого калия в 10 г

воды, фильтруют для отделения от небольшого остатка нерастворившейся иодной ртути и дают раствору выкристаллизоваться в вакуум-эксикаторе, причем образующуюся на поверхности жидкости корку кристаллов каждый раз разбивают. Когда останется густая кристаллическая каша, ее хорошо отсасывают и, не промывая, высушивают в эксикаторе. Маточный раствор при дальнейшем стоянии в эксикаторе выделяет еще порции кристаллов.

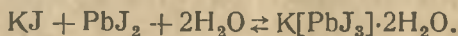
$K_2[HgJ_4] \cdot 2H_2O$  кристаллизуется в виде бледножелтых призм. Соль в высшей степени устойчива в отношении щелочей. Может быть также получена при кипячении осажденной окиси ртути с раствором иодистого калия:  $HgO + 4 KJ + H_2O = [HgJ_4]K_2 + 2KOH$ . Щелочной раствор этой соли известен под названием реактива Несслера, весьма чувствительного к следам аммиака или аммонийных солей. При насыщении растворов иодистого калия иодной ртутью на холоду и последующем сгущении полученных растворов над серной кислотой выделяются кристаллы трииодомеркуриата калия  $K[HgJ_3]$ , в виде желтых игл, который в воде распадается на  $HgJ_2$  и  $K_2(HgJ_4)$ .

### 171. Свинцовоиодистый калий $K[PbJ_3] \cdot 2H_2O$

(Триодоплумбоат калия)

При смешении горячего раствора 4 г азотнокислого свинца в 15 г воды с горячим раствором 15 г иодистого калия в 15 г воды осаждается сначала желтый иодистый свинец.

При охлаждении кристаллы иодистого свинца исчезают, и появляются бледножелтые нежные иглы комплексной соли. При нагревании кристаллы свинцовоиодистого калия исчезают и вновь появляется иодистый свинец, который при охлаждении снова исчезает, а  $K[PbJ_3]$  появляется и т. д.:



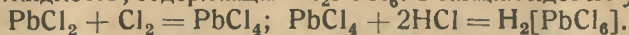
Хорошо охладив раствор, собирают кристаллы комплексной соли на фильтре, хорошо отсасывают и, не промывая, отжимают на фильтровальной бумаге и высушивают в эксикаторе с разреженным воздухом. Соль хорошо растворима в ацетоне.

**С в о й с т в а.** В чистой воде  $KPbJ_3$  тотчас же распадается на свои компоненты, причем  $PbJ_2$ , как нерастворимый в воде, выпадает в виде желтого осадка. Этот распад идет уже под влиянием влажности воздуха, причем чувствительность этой соли к влаге настолько велика, что она может служить реактивом на воду. Смоченная ацетоновым раствором этой соли и высушенная над серной кислотой фильтровальная бумага во влажном воздухе тотчас же желтеет. Желтая окраска исчезает, если бумагу поместить в вакуум-эксикатор над серной кислотой, и тотчас же появляется вновь, как только открыть эксикатор.

**172. Свинцовохлористый аммоний**  $^1$   $(\text{NH}_4)_2[\text{PbCl}_6]$ .

(Гексахлороплумбат аммония)

10 г истертого в порошок чистого хлористого свинца вносят в 200 г дымящей соляной кислоты и медленно насыщают смесь при 10—15° хлором, время от времени взбалтывая смесь. Образуется темножелтая прозрачная жидкость, содержащая  $\text{H}_2\text{PbCl}_6$ . Реакция идет по уравнениям:



Если остается нерастворяющийся остаток, добавляют еще некоторое количество соляной кислоты и продолжают хлорирование. По окончании реакции прозрачную жидкость (если нужно, фильтруют через асбест или стеклянный фильтр) охлаждают льдом и осаждают охлажденным до 0° раствором 4 г хлористого аммония в 40 см<sup>3</sup> воды и дают смеси кристаллизаться при 0°. Спустя некоторое время начинается выделение аммонийной соли свинцовохлористоводородной кислоты в виде тяжелого желтого кристаллического осадка. Через несколько часов осадок сильно отсасывают через уплотненный фильтр, промывают охлажденным (льдом) спиртом и сушат на воздухе.

**С в о й с т в а.** Соль негигроскопична, но в воде тотчас же гидролизует на  $\text{PbO}_2$  и  $\text{HCl}$ :  $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{PbO}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ . При нагревании в сухом виде распадается на хлор, хлористый свинец и нашатырь. Концентрированная серная кислота выделяет  $\text{PbCl}_4$ .

**173. Оловяннохлористые аммоний и калий**  $(\text{NH}_4)_2(\text{SnCl}_6)$ ;  $\text{K}_2(\text{SnCl}_6)$ .

(Гексахлоростаннат аммония, калия)

1.  $(\text{NH}_4)_2(\text{SnCl}_6)$  получается при смешении растворов хлорного олова с хлористым аммонием:  $\text{SnCl}_6 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} = [\text{SnCl}_6] (\text{NH}_4)_2$ . 60—70%-ный раствор хлорного олова ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) осаждают горячим концентрированным раствором хлористого аммония, содержащего эквивалентное количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Выпадает белый мелкокристаллический осадок  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  (Pinksalz), который по охлаждении смеси фильтруют и промывают небольшим количеством разбавленной соляной кислоты, охлажденной льдом. Препарат отжимают и сушат при обыкновенной температуре. Для получения кристаллов соль растворяют в 3 вес. частях воды и дают кристаллизаться при обыкновенной температуре.

**С в о й с т в а.**  $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$  кристаллизуется в бесцветных или белых октаэдрах или осаждается в виде мелкокристаллического осадка, пыль которого в высшей степени неприятно раздражает слизистые оболочки. При нагревании кристаллы трескаются и возгоняются с разложением. 1 вес. часть растворяется при 15° в 3 вес. частях воды. Концентрированные растворы при кипячении не изменяются, разбавленные же гидролизуют с выделением  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ .

2.  $\text{K}_2[\text{SnCl}_6]$  получается при осаждении 60—70%-ного раствора  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  концентрированным горячим раствором хлористого калия в эквивалентном количестве. Если при этом соль не выпадает, то раствор осторожно сгущают; дальше работу ведут так же, как и в 1.

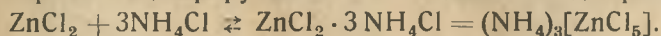
<sup>1</sup> Н. Friedrich, Monatshefte der Chemie, 14, 507 (1893).

Свойства. Соль кристаллизуется в октаэдрах или ромбоэдрах. Постоянна на воздухе и потрескивает при нагревании. При прокаливании разлагается. Водные разбавленные растворы уже на холоду выделяют  $\text{Sn}(\text{OH})_4$ , концентрированные — при кипячении. Из достаточно концентрированных растворов ниже  $25^\circ$  выделяется моногидрат  $\text{K}_2\text{SnCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в виде прозрачных ромбических кристаллов.

#### 174. Хлористый цинкаммоний $(\text{NH}_4)_3[\text{ZnCl}_5]$ .

(Пентахлороцинкоат аммония)

По Бактеру и Ламбу химически чистый цинк растворяют в соляной кислоте и полученный раствор сгущают выпариванием до сиропообразной консистенции. После этого к нему прибавляют из расчета на каждый грамм взятого цинка 2,46 г нашатыря в виде горячего насыщенного раствора и концентрируют смесь на водяной бане до кристаллизации:

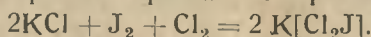


При медленном охлаждении раствора выделяются красивые ромбические кристаллы образовавшейся соли, которые вполне постоянны на воздухе. Кристаллы отжимают и сушат при  $100^\circ$ .

Выше  $100^\circ$  соль начинает разлагаться, и при  $200^\circ$  остается порошок хлористого цинка.

#### 175. Дихлоридистый калий $\text{K}[\text{Cl}_2\text{J}]$

Получается (ср.  $\{\text{KJ}_3$  стр. 97) при пропускании хлора через смесь, состоящую из хлористого калия (1/10 моля), иода (1/20 моля) и такого количества воды, чтобы хлористый калий не мог нацело раствориться даже при нагревании. Хлор пропускают до тех пор, пока общее пропущенное его количество не достигнет 1/20 моля, тогда ток прерывают. Затем добавляют осторожно, по каплям, такое количество воды, чтобы весь  $\text{KCl}$  перешел в раствор, и сильно охлаждают раствор. Выделяются игольчатые оранжево-красные кристаллы. Уравнение реакции:



### Изомерия гидратов.

#### 176. Изомерные гидраты хлорного хрома $^1 \text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

а) Зеленый гидрат хлорного хрома  $[\text{Cr}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

100 г  $\text{CrO}_3 + 400 \text{ см}^3$  конц.  $\text{HCl}$  нагревают с обратным холодильником в течение 1 часа (так как при этом выделяется хлор, то необходимо работать под тягой). Горячий зеленый раствор переносят в чашку и нагревают 1 1/2 часа на водяной бане, пропуская одновременно довольно быстрый ток  $\text{HCl}$ . Затем, не прерывая тока  $\text{HCl}$ , охлаждают раствор до обыкновенной температуры ( $\text{HCl}$  пропускается до тех пор, пока еще могут выделяться пузырьки газа из кристаллической каши). Оставляют стоять 6 — 8 часов.

<sup>1</sup> A. Werner u. A. Gubser, Berichte, 34, 1591-4 (1901).

Образовавшиеся лепешки сырого хлорида, к которым прибавлено большое количество воды, разбивают в кашу и отсасывают через полотно, причем большая часть  $\text{HCl}$  переходит в раствор. Кристаллы растворяют в равном объеме воды, раствор профильтровывают и, не нагревая, насыщают газообразным  $\text{HCl}$ , пока он не будет им сильно пахнуть. После нескольких часов стояния осаждаются светлозеленые кристаллы чистого хлорида, которые отделяют от маточного раствора, отсасывают и сушат над серной кислотой.

Для окончательного удаления  $\text{HCl}$  высушенный хлорид через 1—2 дня обрабатывают ацетоном (свободным от  $\text{CH}_3\text{OH}$ ), отсасывают и несколько раз промывают ацетоном.

**С в о й с т в а.** Светлозеленые кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Нерастворимы в ацетоне, эфире и конц. соляной кислоте. Из трех атомов хлора, содержащихся в молекуле, ионизован и осаждается азотно-кислом серебром только один. В воде растворяется с изумрудно-зеленой окраской.<sup>1</sup>

#### б) Фиолетовый гидрат хлорного хрома $[\text{Cr}(\text{OH})_6]_2\text{Cl}_3$ .

50 г зеленого хлорида нагревают в течение полчаса с 50  $\text{см}^3$   $\text{H}_2\text{O}$ , с обратным холодильником, причем никакого видимого изменения не наблюдается. Охлаждают до  $0^\circ$ , пропускают газообразный  $\text{HCl}$ , изредка взбалтывая и все время поддерживая внутри колбы  $0^\circ$  температуры. После насыщения  $\text{HCl}$  осадку дают осесть и сливают с него жидкость. Осадок переносят из колбы в насыщенный на холоду раствор  $\text{HCl}$ , отсасывают затем через асбест, отжимают на глиняной пластинке и промывают ацетоном до исчезновения зеленой окраски. Испарив адсорбированный ацетон, растворяют осадок в 20  $\text{см}^3$  воды, отделяют от волокон асбеста и снова пропускают через раствор, охлаждаемый холодной водой, газообразный  $\text{HCl}$ . После насыщения прекращают пропускание газа и ставят раствор в толченый лед (или снег). После чего раствор почти обесцвечивается, а хлорид выпадает в виде зернистых серо-голубых кристаллов. Их снова промывают ацетоном и просушивают на глиняной тарелке над серной кислотой. Выход — 12 г.

**С в о й с т в а.** Серо-фиолетовые кристаллики, растворяющиеся в воде с образованием тусклого зелено-фиолетового раствора. В кислой среде переходит в зеленый изомер. Превращение одной формы в другую может быть выражено уравнением:

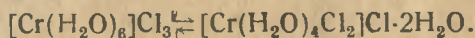


Таблица 1

## Атомные веса элементов

Согласно Интернациональной комиссии, принявшей O—16 (H—1,008) 1930 г.

1 Азот . . . . .	N	14,01	Натрий . . . . .	Na	23,06
Алюминий . . . . .	Al	26,97	Неодим . . . . .	Nd	144,3
Аргон . . . . .	Ar	39,88	Неон . . . . .	Ne	20,2
Барий . . . . .	Ba	137,4	Никель . . . . .	Ni	58,68
Бериллий . . . . .	Be	9,02	Ниобий . . . . .	Nb	93,5
Бор . . . . .	B	10,82	Олово . . . . .	Sn	119,0
Бром . . . . .	Br	79,92	Осмий . . . . .	Os	190,9
Ванадий . . . . .	V	51,0	Палладий . . . . .	Pb	106,7
Висмут . . . . .	Bi	209,0			
10 Водород . . . . .	H	1,008	50 Платина . . . . .	Pt	195,2
Вольфрам . . . . .	W	184	Празеодим . . . . .	Pr	140,9
Гадолиний . . . . .	Gd	157,3	Радий . . . . .	Ra	226
Галлий . . . . .	Ga	69,72	Родий . . . . .	Rh	102,9
Гелий . . . . .	He	4,0	Ртуть . . . . .	Hg	200,6
Германий . . . . .	Ge	72,6	Рубидий . . . . .	Rb	85,45
Гольмий . . . . .	Ho	163,5	Рутений . . . . .	Ru	101,7
Диспрозий . . . . .	Dy	162,5	Самарий . . . . .	Sm	150,4
Европий . . . . .	Eu	152	Свинец . . . . .	Pb	207,2
Железо . . . . .	Fe	55,84	Селен . . . . .	Se	79,2
20 Золото . . . . .	Au	197,2	60 Сера . . . . .	S	32,07
Индий . . . . .	In	114,8	Серебро . . . . .	Ag	107,88
Иридий . . . . .	Ir	193,1	Скандий . . . . .	Sc	45,1
Иттербий . . . . .	Yb	173,5	Стронций . . . . .	Sr	87,6
Иттрий . . . . .	Y	89	Сурьма . . . . .	Sb	121,8
Иод . . . . .	I	126,92	Талий . . . . .	Tl	204,4
Кадмий . . . . .	Cd	112,4	Тантал . . . . .	Ta	181,5
Калий . . . . .	K	39,10	Теллур . . . . .	Te	127,5
Кальций . . . . .	Ca	40,07	Тербий . . . . .	Tb	159,2
Кассиопий . . . . .	Cr	175,0	Титан . . . . .	Ti	48,1
30 Кислород . . . . .	O	16,00	70 Торий . . . . .	Th	132,1
Кобальт . . . . .	Co	58,97	Туллий . . . . .	Tu	169,4
Кремний . . . . .	Si	28,06	Углерод . . . . .	C	12,00
Криптон . . . . .	Kr	82,92	Уран . . . . .	U	238,2
Ксенон . . . . .	X	130,2	Фосфор . . . . .	P	31,04
Лантан . . . . .	La	138,9	Фтор . . . . .	F	19,0
Литий . . . . .	Li	6,94	Хлор . . . . .	Cl	35,46
Магний . . . . .	Mg	24,32	Хром . . . . .	Cr	52,01
Марганец . . . . .	Mn	54,93	Цезий . . . . .	Cs	132,80
Медь . . . . .	Cu	63,57	Церий . . . . .	Ce	140,2
40 Молибден . . . . .	Mo	96,0	80 Цинк . . . . .	Zn	65,37
Мышьяк . . . . .	As	74,96	Цирконий . . . . .	Zr	91,2
			Эрбий . . . . .	Er	167,7

Таблица 11

Удельные веса и концентрация кислот при 15° по Лунге-Берлю <sup>1</sup>

HCl				H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				HNO <sub>3</sub>			
Удельн. вес при 15°	Град. Вё	100 г содер-жат г	100 см <sup>3</sup> содер-жат г	Удельн. вес при 15°	Град. Вё	100 г содер-жат г	100 см <sup>3</sup> содер-жат г	Удельн. вес при 15°	Град. Вё	100 г содер-жат г	100 см <sup>3</sup> содер-жат г
1,000	0,0	0,16	0,16	1,010	1,4	1,57	1,6	1,000	0	0,10	0,1
1,005	0,7	1,15	1,2	1,020	2,7	3,03	3,1	1,005	0,7	1,00	1,0
1,010	1,4	2,14	2,2	1,035	4,7	5,23	5,4	1,010	1,4	1,90	1,9
1,015	2,1	3,12	3,2	1,045	6,0	6,67	7,1	1,020	2,7	3,70	3,8
1,020	2,7	4,13	4,2	1,055	7,4	8,07	8,5	1,030	4,1	5,50	5,7
1,03	4,1	6,15	6,4	1,065	8,7	9,47	10,2	1,035	4,7	6,38	6,6
1,04	5,4	8,16	8,5	1,075	10,0	10,90	11,7	1,04	5,4	7,26	7,5
1,05	6,7	10,17	10,7	1,095	12,4	13,67	15,0	1,05	6,7	8,99	9,4
1,06	8,0	12,19	12,9	1,115	14,9	16,36	18,3	1,06	8,0	10,67	11,3
1,07	9,4	14,17	15,2	1,135	17,1	18,96	21,5	1,08	10,6	13,94	15,1
1,08	10,6	16,15	17,4	1,155	19,3	21,55	24,8	1,10	13,0	17,10	18,8
1,09	11,9	18,11	19,7	1,175	21,4	24,12	28,3	1,12	15,4	21,22	22,6
1,10	13,0	20,01	22,0	1,195	23,5	26,68	31,9	1,14	17,7	23,30	26,6
1,11	14,2	21,92	24,3	1,205	24,5	27,95	33,7	1,16	19,8	26,35	30,6
1,12	15,4	23,82	26,7	1,22	26,0	29,84	36,4	1,18	22,0	29,37	34,7
1,13	16,5	25,75	29,1	1,24	27,9	32,28	40,0	1,20	24,0	32,34	38,8
1,14	17,7	27,66	31,5	1,26	29,7	34,57	43,5	1,22	26,0	35,26	43,0
1,15	18,8	29,57	34,0	1,30	33,3	39,19	51,0	1,24	27,9	38,27	47,5
1,16	19,8	31,52	36,6	1,35	37,4	44,82	60,5	1,26	29,7	41,32	52,1
1,17	20,9	33,46	39,2	1,40	41,2	50,11	70,2	1,28	31,5	44,39	56,8
1,18	22,0	35,39	41,8	1,45	44,8	55,03	79,8	1,30	33,3	47,47	61,7
1,19	23,0	37,23	44,3	1,50	48,1	59,70	89,6	1,32	35,0	50,69	66,9
1,20	24,0	39,11	46,9	1,55	51,2	64,26	99,6	1,34	36,6	54,04	72,5
—	—	—	—	1,60	54,1	68,70	109,9	1,36	38,2	57,54	78,3
—	—	—	—	1,65	56,9	72,96	120,4	1,38	39,8	61,24	84,5
—	—	—	—	1,70	59,5	77,17	130,2	1,40	41,2	65,27	91,4
—	—	—	—	1,75	61,8	81,56	142,7	1,41	42,0	67,47	95,1
—	—	—	—	1,80	64,2	86,92	155,5	1,42	42,7	69,77	99,1
—	—	—	—	1,82	65,0	90,05	163,9	1,43	43,4	72,14	103,2
—	—	—	—	1,831	65,5	92,43	169,2	1,44	44,1	74,64	107,5
—	—	—	—	1,835	65,7	93,55	171,7	1,45	44,8	77,24	112,0
—	—	—	—	1,840	65,9	95,60	175,9	1,46	45,4	79,94	116,7
—	—	—	—	1,841	—	98,20	180,8	1,48	46,8	86,01	127,3
—	—	—	—	1,840	—	98,72	181,6	1,50	48,1	94,04	141,0
—	—	—	—	1,839	—	98,77	181,7	1,51	48,7	98,05	148,0
—	—	—	—	1,838	—	99,31	182,6	1,52	49,4	99,62	151,4

<sup>1</sup> Chemische-technische Untersuchungsmethoden, Bd. I, Berlin 1921.

Таблица III

Удельные веса и концентрация щелочей по Лунге-Берлю.

KOH				NaOH				NH <sub>3</sub>		
Удельн. вес при 15°	Град. Бе	100 г содержит г	100 см <sup>3</sup> содержит г	Удельн. вес при 15°	Град. Бе	100 г содержит г	100 см <sup>3</sup> содержит г	Удельн. вес при 15°	100 г содержит г	100 см <sup>3</sup> содержит г
1,007	1	0,9	0,9	1,007	1	0,59	0,60	1,000	0,00	0,00
1,022	3	2,6	2,6	1,022	3	1,85	1,89	0,996	0,91	0,91
1,045	6	5,6	5,8	1,045	6	3,79	3,96	0,994	1,37	1,63
1,060	8	7,4	7,8	1,060	8	5,20	5,50	0,992	1,84	1,82
1,075	10	9,2	9,9	1,075	10	6,58	7,07	0,990	2,31	2,29
1,100	13	12,0	13,2	1,100	13	8,78	9,66	0,986	3,30	3,25
1,125	16	14,8	16,7	1,125	16	11,06	12,44	0,980	4,80	4,70
1,152	19	17,6	20,3	1,152	19	13,50	15,55	0,976	5,80	5,66
1,180	22	20,5	24,2	1,180	22	16,00	18,88	0,972	6,80	6,61
1,200	24	23,3	28,2	1,200	24	17,81	21,37	0,968	7,82	7,57
1,252	29	27,0	33,8	1,252	29	22,50	28,17	0,964	8,84	8,52
1,285	32	29,8	38,5	1,285	32	25,5	32,77	0,960	9,91	9,51
1,303	34	31,8	41,6	1,308	34	27,65	36,17	0,950	12,74	12,10
1,332	36	33,7	44,9	1,332	36	30,00	39,96	0,940	15,63	14,69
1,370	39	36,9	50,6	1,370	39	33,73	46,21	0,930	18,64	17,34
1,410	42	39,9	56,3	1,410	42	37,65	53,09	0,920	21,75	20,01
1,530	45	43,4	63,1	1,453	45	42,02	61,06	0,910	24,99	22,74
1,498	48	47,1	70,6	1,468	46	43,58	63,98	0,900	28,33	25,50
1,546	51	50,6	77,9	1,483	47	45,16	66,97	0,890	31,75	28,26
1,580	53	53,2	84,0	1,498	48	46,73	70,00	0,886	33,25	29,46
1,615	55	55,9	90,2	1,514	49	48,41	73,29	0,884	34,10	30,14
1,634	56	57,5	94,0	1,530	50	50,10	76,65	0,882	34,95	30,83

Таблица IV

## Растворимость газов

Один объем воды растворяет объемов газа

t°C	0°	5°	10°	15°	16°	17°	18°	19°	20°
CO <sub>2</sub>	1,80	1,45	1,18	1,00	0,98	0,95	0,93	0,92	0,90
CO	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
N <sub>2</sub> O	1,31	1,10	0,92	0,78	0,75	0,73	0,71	0,69	0,67
NO	0,07	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
H <sub>2</sub> S	4,37	3,97	3,59	3,23	3,17	3,10	3,01	2,97	2,91
SO <sub>2</sub>	79,79	67,49	56,65	47,28	45,58	43,94	42,36	40,84	39,37
NH <sub>3</sub>	1049,6	917,9	812,8	727,2	711,8	696,9	682,3	668,0	654,0
воздух	0,029	0,026	0,023	0,021	0,020	0,020	0,019	0,019	0,019

Растворимость солей при °С в 100 вес. частях воды.

(\* означает аномальную растворимость; М означает наивысшую растворимость).

№	Формула соли	°С												Насыщенный кипящий раствор		
		0°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	При °С	Вес. ч.
1	NaCl	35,6	35,7	35,8	35,8	35,9	36,0	36,3	36,7	37,1	37,5	38,0	38,9	39,6	109,7	40,4
2	NaClO <sub>3</sub>	8,9	90,4	94,7	99,0	105,1	117,4	123,5	135,3	147,1	161,3	175,6	189,8	204,1	120	333,3
3	NaNO <sub>3</sub>	72,9	80,8	84,2	87,5	91,2	94,9	102	112	122	134	148	162	180	120	222,3
4	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	14,1	19,9	22,9	25,8	31,7	37,6	49,5	—	—	—	—	—	—	126	348
5*	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,6	58,5	64,0	69,5	78,2	86,8	104,2	148,2	192,3	М: 192,3 при 60°		—	—	—	—
6*	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	—	—	160,2	196,9	206	244,5	366,5	450	—	—	—	—	—	—	—
7*	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	М: 53,3 при 18°		52,8	51,5	50,4	47,2	46,7	45,2	44,1	43,3	42,7	42,3	101,9	42,2	—
8*	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	12,2	23,0	36,0	58,4	98,5	184,1	М: 412,2 при 34°		—	—	—	—	—	—	—
9	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	7,1	12,6	16,5	21,4	28,0	38,1	46,2	46,2	46,2	46,2	46,1	45,7	45,4	105	45,1
10*	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	21,3	40,9	63,2	92,8	149,1	273,6	М: 1142,2 при 38°		—	—	—	—	—	104	539,6
11	NaHCO <sub>3</sub>	6,9	8,1	8,8	9,6	10,3	11,1	12,7	14,4	16,4	Разлагается выше 60°		—	—	—	—
12	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1,5	2,4	3,3	4,1	5,1	6,0	8,8	12,9	15,1	24,2	31,2	40,1	55,2	104,6	112,3
13	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	2,8	4,7	6,3	7,9	9,9	11,9	17,9	27,4	40,4	57,8	76,2	133,1	190,0	102	201,4
14	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2,5	3,9	5,8	9,3	15,4	24,1	63,9	82,5	91,6	95,0	96,6	97,8	99,0	106,5	110,5
15*	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	—	—	14,9	17,2	31,3	65,4	М: 100,0 при 35°		—	—	—	—	—	~50	—
16	KCl	28,0	31,2	32,8	34,3	35,7	37,3	40,1	42,9	45,5	48,3	51,0	53,8	56,6	109,6	59,3
17	KClO <sub>3</sub>	3,1	4,5	5,4	7,2	8,2	9,3	13,3	18,0	23,4	29,2	36,3	46,1	55,5	104,4	69,2
18	KNO <sub>3</sub>	13,3	20,8	26,2	31,7	38,3	45,8	63,9	85,4	109,9	139,0	172,0	206,0	247,0	114,1	327,4
19	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,3	9,2	10,2	11,1	12,0	13,0	14,8	16,5	18,2	19,7	21,8	23,9	26,2	102,3	26,8
20	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	83,1	88,7	91,4	94,1	97,1	100,1	106,2	112,9	119,2	127,1	134,2	143,2	153,7	135	205,1
21	KHCO <sub>3</sub>	22,4	27,7	30,4	33,2	36,1	39,0	45,2	52,1	60,0	Разлагается выше 60°		—	—	—	—

22	(NH <sub>4</sub> )Cl	28,4	32,8	35,1	37,3	39,5	41,7	46,2	50,6	55,0	59,5	63,9	68,4	72,8	110	77,2
23	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	71,0	73,6	75,0	76,3	77,6	79,0	81,6	84,3	86,9	89,6	92,2	94,9	97,5	—	—
24	(NH <sub>4</sub> )HCO <sub>3</sub>	11,9	15,9	18,3	21,0	23,9	27,0	Разлагается выше 30°		—	—	—	—	—	—	—
25	Техн. углекислый аммоний	—	—	25	29,1	33,3	37,4	45,7	50,4	62,5	М: 66,7 при 65°;		разл. выше 65°			
26*	CaCl <sub>2</sub>	49,6	60	66	74	82	93	110	120	129	136	142	147	154,8	178	305
27*	CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	189,1	284,4	402,9	521,4	При 30,2° переходит в CaCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O, а при 45° в CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O						282,4	293,9	152	351,2	
28	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	93,1	108,7	116,5	129,9	151,8	173,6	217,3	236,5	248	259,5	270,9	282,4	293,9	152	351,2
29	SrCl <sub>2</sub>	44,2	48,3	51,1	53,9	56,9	60	66,7	74,4	83,1	89,6	92,4	96,2	101,9	118,8	116,5
30	Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	39,5	59,0	64,9	70,8	79,2	87,6	91,3	92,6	94,0	95,6	97,2	99	101,2	107,9	102,9
31	BaCl <sub>2</sub>	31,1	33,3	34,5	35,7	36,9	38,2	40,8	43,6	46,4	49,4	52,4	55,6	57,8	104,1	60,3
32	BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	—	41,5	43,0	44,6	46,4	50,0	53,6	57,3	59,1	63,5	68,0	72,5	76,9	—	—
33	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5,2	7,0	8,1	9,2	10,4	11,6	14,2	17,1	20,3	23,6	27,0	30,6	32,2	101,9	34,8
34	MgCl <sub>2</sub>	52,2	53,3	53,8	55,7	57,6	58,6	60,6	62,4	64,1	65,7	65,8	71,3	76,7	186	128,5
35	MgSO <sub>4</sub>	26,9	31,5	33,8	36,2	38,5	40,9	45,6	50,3	55	59,6	64,2	68,9	73,8	108,4	77,9
36	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	76,9	96,5	108,2	119,8	134,7	149,7	179,5	228,6	277,7	326,8	441,6	556,4	671,2	—	—
37	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	31,3	33,5	34,9	36,2	38,3	40,4	45,7	58,1	59,1	66,2	73,1	80,8	89,1	—	—
38	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ·18H <sub>2</sub> O	86,9	95,8	101,6	107,4	117,5	127,6	167,6	201,4	268,6	348,2	467,3	678,8	1132	—	—
39	KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	5,7	8,5	10,4	12,0	13,1	18,5	25,0	36,8	58,5	94,4	195,0	209,3	357,5	—	—
40	(NH <sub>4</sub> )Al(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	5,2	9,2	11,4	13,7	16,5	19,3	27,3	36,5	51,3	72,0	103,1	187,8	421,9	—	—
41	NaAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·12H <sub>2</sub> O	—	103,1	111,3	121,4	131,8	146,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
42	CuCl <sub>2</sub>	70,7	72,4	73,6	75,1	77,6	80,1	81,2	82,4	89,0	92,3	98,1	103,5	—	—	—
43	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	—	—	—	—	150,1	152,8	159,8	167,5	179,1	192,3	207,8	247,9	288,0	114,5	346,2
44	CuSO <sub>4</sub>	18,2	20,9	23,2	25,6	25,9	26,2	30,3	34,1	38,8	45,1	53,1	64,2	75,4	104	78,0
45	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	31,6	36,9	39,6	42,3	45,5	48,8	56,9	65,8	77,4	94,6	118,0	156,4	203,3	104	212,8

Формула соли	0°	10°	15°	20°	23°	33°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	Насыщенный кляпный рас- твор	
	При °С Вес ч														
46 AgNO <sub>3</sub> . . . . .	115	160	187,5	215	242,5	270	335	400	470	550	650	760	910	133	1941
47 ZnSO <sub>4</sub> . . . . .	43,0	48,4	50,8	53,1	55,8	58,4	63,5	68,8	74,2	79,3	84,6	89,8	95,0	—	—
48 ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O . . . . .	115,2	138,2	149,9	161,5	176,2	190,9	224,1	263,8	313,5	369,4	442,6	533,0	653,6	—	—
49 HgCl <sub>2</sub> . . . . .	5,7	6,6	7,0	7,4	7,8	8,4	9,6	11,3	13,9	17,3	24,3	37,1	54,0	165	81,8
50 PbCl <sub>2</sub> . . . . .	0,8	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,7	1,8	2,2	2,5	2,8	3,2	3,3	—	—
51 Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	38,7	48,3	52,4	56,5	60,6	65,4	75,1	85,2	95,3	105,8	115,5	126,6	138,9	—	—
52 K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> . . . . .	57,1	59,8	61,1	62,5	63,8	65,1	68,3	71,5	74,6	77,7	80,8	83,9	87,0	105,8	88,8
53 K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	4,6	7,4	9,9	12,4	15,4	18,4	25,9	35,0	45,0	56,7	68,6	81,1	94,1	104,8	108,2
54 Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> . . . . .	31,7	0,2	60,6	84,0	86,0	88,0	90,0	104,3	115,3	123	124,9	125,4	125,9	—	—
55 Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	163	170	175	180	188,5	197	220	248	283	323	386	389,5	433,4	—	—
56 MnCl <sub>2</sub> . . . . .	—	—	—	—	77,2	80,7	88,6	98,2	108,6	110,6	112,7	—	—	—	—
57 MnCl <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O . . . . .	—	151,5	168,9	190,8	219,8	258,4	380,6	502,8	625	625	625	625	625	106	625
58* MnSO <sub>4</sub> —M:75 при 54°	55,4	61,1	63,8	66,3	68,5	70,4	73,1	74,8	67,0	61,5	61,5	60,3	52,9	102,9	47,4
59* MnSO <sub>4</sub> ·4H <sub>2</sub> O . . . . .	—	63,4	67,1	69,9	72,3	74,7	79,6	85,2	M: 86,2 при 52°	—	—	—	—	—	—
60* MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O . . . . .	58,1	68,1	72,3	75,2	78,6	79,2	84,6	87,4	M: 89,1 при 54°	—	—	—	—	—	—
61 KMnO <sub>4</sub> . . . . .	3,1	4,4	5,4	6,5	7,7	9,1	12,5	16,8	22,0	28,6	36,1	44,8	53,2	—	—
62* (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O . . . . .	—	60,9	69,9	92,4	114,9	124,4	162,3	237,5	263,2	266,1	269,1	370,4	333,3	—	—
63 (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Fe(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	12,2	16,6	19,0	21,6	24,9	28,1	33,8	39,1	44,6	53,3	при 75°: 56,7	—	—	—	—
64 NiSO <sub>4</sub> . . . . .	29,5	35,1	37,4	39,7	42,3	44,8	49,1	52,0	57,2	61,9	—	—	—	—	—
65 NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	106,3	118,3	130,3	154,3	178,4	202,4	226,4	—	—	—	—	—
66 CuSO <sub>4</sub> . . . . .	24,4	30,5	33,5	36,4	39,1	41,1	45,6	55,2	60,4	65,7	—	—	—	—	—
67 CuSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	94,0	108,8	123,6	153,1	182,7	—	—	—	—	—	—	—

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Азбест палладиевый 55.  
— платинированный 55.  
Азот 59.  
Азота двуокись 68.  
— окись 67.  
Азотистый ангидрид 68.  
Азотная кислота, очистка 65.  
— высококонцентрированная 66.  
— дымящая (красная) 66.  
Аквонентаммиаката окиси кобальта соли 176.  
Алюминиево-аммониевые квасцы 116.  
— калиевые квасцы 117.  
— натриевые — 117.  
Алюминий сернокислый 115.  
— хлористый безводный 113.  
— — кристаллогидрат 115.  
Алюминиотермия 139.  
Аммиак, получение 59.  
— очистка 60.  
Аммиаки 167 и сл.  
Аммиачный способ производства соды 90.  
Аммоний двууглекислый 62.  
— двуххромовокислый 146.  
— карбаминовокислый 62.  
— оловяннохлористый 188.  
— пятиясернистый 61.  
— свинцовохлористый 188.  
— тетранитродиаминокобальтис-  
кислый 182.  
— углекислый 62.  
— фосфорнокислый первичный 72.  
— — вторичный 72.  
— — третичный 73.  
Аммония гидросульфид 60.  
Атомные веса, таблица 191.  
Ацидо-аммиаки 167 и сл.  
Барий дитионовокислый 111.  
— сернистый 108.  
— сернокислый 64.  
— хлористый 112.  
— четырехсернистый 110.  
Бария гидрат окиси 111.  
Белильная известь 105.  
Бертолетова соль 16.  
Бор аморфный 78, 79.  
— кристаллический 79.  
Борная кислота 80.  
Борный ангидрид 81.  
Бром, очистка 64.  
Бромистоводородная кислота 47.  
Бромистые остатки, переработка на бром  
46.  
Виолео-соль 177.  
Водород, получение и очистка 40.  
Водорода перекись 41.  
Восстановление металлов  
— алюминием см. Алюминиотермия.  
— водородом 113, 153, 160.  
— углеродом 125.  
Возгонка 28.  
Выпаривание 13.  
Высаливание 15.  
Выход реакций 5, 38.  
Газов общие методы получения и очист-  
ки 35 и сл.  
Гексааммиакат закиси кобальта, соли  
171.  
Гексааммиакат закиси никеля, соли 169.  
— окиси кобальта, — 175.  
— — хрома, — 170.  
Гексанидосоединения 182—186.  
Гексанитрокобальтиат натрия 182.  
Гидразин сернокислый 64.  
Гидроксиламина соли 63.  
Гидратов изомерия 189.  
Гипс 106.  
—, полугидрат 106.  
Двойная сернокислая соль закиси же-  
леза и аммония см. Мора соль.  
— — — магния и аммония 102.  
— — — магния и калия 102.  
— — — окиси меди аммо-  
ния 124.  
— — — цинка и аммония 130.  
— — — — и калия 130.  
— — — соль хлористого магния и ка-  
лия см. Карналлит.  
Двойные соли 162, 163.  
Дистилляция 29.  
— в вакууме 33.  
Железистосинеродистоводородная кис-  
лота 184.  
Железный купорос 156.  
Железо-аммониевые квасцы 159.

- Железо восстановленное 134.  
 — сернистое закисное см. Желез-  
 ный купорос.  
 — — окисное 157.  
 — синеродистоводородная кислота  
 183.  
 — хлористое безводное 154.  
 — — водное 154.  
 — хлорное безводное 155.  
 — — водное 155.  
 — щавелевокалиева соль окиси 185.
- Измельчение 7.  
 Изомерия пространственная (cis- и trans-)  
 166, 177, 179.  
 — гидратов 189.
- Иод, очистка 47.  
 Иодистоводородная кислота 48.  
 Иодистых остатков переработка 47.  
 Иодная кислота 50.  
 Иодноватая кислота 49.  
 Иодноватый ангидрид 49.  
 Испарение 13.
- Калий, в атмосфере азота 93.  
 Калий бромистый 95.  
 — бромноватоокислый 96.  
 — гидросиламиндисульфоновоки-  
 слый 97.
- Калий дихлориодистый 189.  
 — имидосульфоновоокислый 99.  
 — иодистый 96.  
 — кобальтотиоцианистый 186.  
 — марганцовистокислый 181.  
 — марганцовоокислый 152.  
 — нитрилсульфоновоокислый 98.  
 — оловянохлористый 188.  
 — ртутноиодистый 186.  
 — свинцовоиодистый 187.  
 — трехиодистый 97.  
 — хлористый, очистка 94.  
 — хлорноокислый 94.  
 — хлорноватоокислый 16.  
 — хлорохромовоокислый 146.
- Калия сплавы с натрием 93.  
 Кальций сернистый 105.  
 — сернистый см. Гипс.  
 — фосфорноокислый двуметалличе-  
 ский 107.  
 — — трехметаллический 108.  
 — хлористый, кристаллогидрат 103.  
 — — безводный 104.  
 — — сплавленный 104.
- Карналлит 100.  
 Квасцы см. при соответств. металлах  
 Кислород, получение и очистка 42.  
 Кремний аморфный 75.  
 Кремний кристаллический 76.  
 — четыреххлористый 77.  
 Кристаллизации перечень солей для  
 изучения процесса 19.  
 Кристаллизация 14.
- Кроцео-соли 180.  
 Кобальта азотноокислый гексаммиакат  
 закиси 171.  
 — — — окиси 175.  
 — — — карбонатотетраммиакат  
 окиси 175.  
 — — динитротетраммиаката изомеры  
 солей 179.  
 — — дихлоротетраммиаката 177.  
 — — тринитротриаммин 181.  
 — — хлористый аквопентаммиакат оки-  
 си 176.  
 — — гексаммиакат — 172.  
 — — хлоропентаммиакат — 172.  
 — — нитропентаммиакат — 179.
- Кобальтиатов соли 182.  
 Кобальтотиоцианистый калий 186.  
 Комплексные соединения 162 и сл.  
 Координационная теория 163.  
 Координационное число 163.
- Магний-калий сернистый см. Двойные  
 соли.  
 — — хлористый см. Двойная  
 соль.
- Магний сернистый 101.  
 — хлористый безводный 100.  
 — — кристаллогидрат 99.
- Магния нитрид 102.  
 Марганец металлический 147.  
 — сернистый закисный 101.  
 — — окисный 151.  
 — хлористый 148.
- Марганцовистокислый калий 151.  
 Марганцовоокислый калий 152
- Меди гидраты окиси 122.  
 — окись 122.  
 — сернистый тетрааммиакат оки-  
 си 168.
- Меди хлористый тетрааммиакат окиси  
 168.
- Медный купорос 123
- Медь-аммоний сернистый см. Двойная  
 соль.  
 — бромная 121.  
 — металлическая восстановленная  
 118.  
 — осажденная 119.  
 — сернистая 124.  
 — хлористая 120.  
 — хлорная 121.
- Мора соль 157.
- Натрий в атмосфере азота 82.  
 — переработка лабораторных ос-  
 татков 83.
- Натрий гексанитрокобальгикислый 182.  
 — двуххромовоокислый 145.  
 — кислый сернистоокислый 86.  
 — — сернистый 85.  
 — — углекислый 90.  
 — — нитропруссидный 184.

- сернистоокислый 87.
- серноватистоокислый 89.
- углекислый безводный 91.
- — кристаллический 91.
- — очистка технического пре-  
парата 92.
- Натрий фосфорнокислый одномогалли-  
ческий 89.
- — двуметаллический 90.
- — трехметаллический 90.
- Натрий хлористый, очистка 84.
- хлорноватистоокислый, пригото-  
вление раствора 86.
- Натрия гидросульфит 88.
- перекись 83.
- Никель восстановленный 160.
- серниокислый и его гидраты 162.
- хлористый безводный 161.
- Никеля гидрат закиси 160.
- хлористый гексаммиакат закиси  
169.
- Нитрозилсерная кислота 54.
- Олово, очистка 133.
- сернистое 136.
- серное 137.
- хлористое 134.
- хлорное безводное 135.
- — водное 136.
- Осаждение 21.
- Осушение газов 37 и сл.
- кристаллов 17.
- осадков 27.
- Отжимание кристаллов 18.
- Отсасывание кристаллов 17.
- Очистка газов 36.
- Перегонка см. Дистилляция.
- Перекись водорода 41.
- натрия 83.
- Перекристаллизация 16.
- Плавление 28.
- Полигалоидные соединения 186.
- Получение газов 35.
- Праео-соль 177.
- Прокаливание 29.
- Промывание осадков 23.
- — автоматическое 26.
- — в атмосфере индифферентно-  
го газа 26.
- Растворимости газов таблица 193.
- солей, таблица 194.
- Растворы и их приготовление 7.
- Ртутных отбросов переработка на метал-  
лическ. ртуть 131.
- — — — окись ртути 132.
- — — — хлорную ртуть 133.
- Свинец азотноокислый 139.
- хлористый 138.
- хлорный 138.
- Сера, очистка 51.
- хлористая 56.
- Серная кислота, испытание на примеси  
57.
- — очистка 57.
- Сернистая кислота 54.
- Сернистый ангидрид 53.
- Серный ангидрид 55.
- цвет 52.
- Сероводород 52.
- Сероводородная вода 52.
- Серы жидкая двуокись 53.
- Серебро, восстановление 102.
- переработка остатков 102.
- Серебра серниокислый диаммиакат окиси  
167.
- Соляная кислота дымящая 45.
- — испытание на чистоту 45.
- Сублимация см. Возгонка.
- Сусальное золото 137.
- Углерода двуокись 73.
- окись 74.
- Фильтрование осадков 23 сл.
- Флаво-соль 179.
- Фосфорная кислота (орто) 70.
- соль 71.
- Фосфорный ангидрид 69.
- Хлор 43.
- Хлороводород 44.
- Хром металлический 139.
- серниокислый 142.
- хлористый 141.
- хлорный безводный 142.
- Хрома азотноокислый гексаммиакат оки-  
си 170.
- хлористый хлоропентаммиакат  
окиси 171.
- окись 141.
- хлористого гидрата изомерия 189.
- Хромово-калиевые квасцы 143.
- Хромовый ангидрид 144.
- Цинк очистка 126.
- испытание на чистоту 127.
- Цинк-аммоний хлористый 189.
- — серниокислый см. Двойные  
соли.
- хлористый 128.
- Цинковый купорос 129.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Стр.

## Общая часть

Предисловие . . . . .	3
Введение . . . . .	5
Главнейшие операции препаративной химии . . . . .	7
А. Измельчение . . . . .	—
Б. Растворы и их приготовление . . . . .	—
В. Разделение продуктов реакции и их очистка . . . . .	11
а) Выделение и очистка твердых веществ . . . . .	12
Выпаривание или испарение растворов досуха (13). Кристаллизация (14). Высаливание (15). Перекристаллизация (16). Огсасывание и осушение кристаллов (17). Перечень солей для изучения процессов кристаллизации (19). Осаждение (21). Фильтрование и промывание осадков (23). Сушение осадков (27). Сублимация или возгонка (28). Плавление и прокаливание (28).	
б) Отделение и очистка жидкостей . . . . .	29
Перегонка или дистилляция (29)	
в) Получение и очистка газов . . . . .	35
О выходе получаемых веществ . . . . .	39

## Специальная часть

1. Элементы и их простейшие соединения . . . . .	40
Водород, кислород и галоиды . . . . .	—
Сера . . . . .	51
Азот . . . . .	59
Фосфор . . . . .	69
Углерод . . . . .	73
Кремний . . . . .	75
Бор . . . . .	78
Натрий . . . . .	82
Калий . . . . .	93
Магний . . . . .	99
Кальций . . . . .	103
Барий . . . . .	108
Алюминий . . . . .	113
Медь . . . . .	118
Серебро . . . . .	125
Цинк . . . . .	126
Ртуть . . . . .	131
Олово . . . . .	133
Свинец . . . . .	138
Хром . . . . .	139
Марганец . . . . .	147
Железо . . . . .	153
Никель . . . . .	160
2. Комплексные соединения . . . . .	163
Аммиакаты и ацидоаммиакаты . . . . .	168
Гексацидо-соединения . . . . .	182
Полигалоидные соединения . . . . .	186
Изомерия гидратов . . . . .	189
3. Таблицы . . . . .	191
Предметный указатель . . . . .	197