

ГЕОРГ БОРНЕМАН

# НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ



Госхимтехиздат 1934  
Ленинградское отделение

Dr. phil. Georg Bornemann

Professor i. R. der Staatl. Gewerbe-Akademie in Chemnitz

# ANORGANISCHE PRÄPARATE

Anleitung

Zur Herstellung anorganischer  
chemischer Präparate für Unterrichtslaboratorien  
von Hochschulen, Akademien, Techniken  
und höheren Schulen

LEIPZIG  
VERLAG VON LEOPOLD VOSS  
1926

Георг Борнеман

# НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ

Перевод доцента О. Н. Морбзовой

Под ред. проф. А. Н. Реформатского



ГОСХИМТЕХИЗДАТ  
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
1933

Настоящее руководство, излагающее основы приготовления неорганических препаратов, предназначается для приступающих к изучению химии студентов.

В первой части дается описание свойств растворов, способов осаждения и перекристаллизации, фильтрования и промывания осадков. Во второй части — в систематическом порядке дается описание методов приготовления отдельных препаратов. К книге приложен ряд таблиц справочного характера.



## От редактора

В русской литературе почти совершенно отсутствуют учебные книги, которые можно было бы дать в руки студентам, работающим по синтезу неорганических соединений. В то же время в европейской литературе имеется ряд таких книг.

Одной из лучших таких книг, бесспорно, является книга Борнемана „Anorganische Präparate“.

Ее преимущества перед другими, подобными же книгами, следующие:

Во-первых, она составлена очень опытным автором и составлена именно в учебных целях. Во-вторых, все описываемые в ней методы и даваемые расчеты „были многократно проверены во время многолетней работы автора в учебной лаборатории“. В-третьих, все условия выполнения работ описаны настолько ясно и подробно, что студенты могут по этой книге действительно самостоятельно работать.

Заметим, что до сих пор и сами руководители синтетических работ студентов в советских высших школах, насколько мы знаем, чаще всего пользовались и пользуются именно книгой Борнемана.

Надеемся, что и преподаватели, и студенты широко используют предлагаемый нами перевод.

Профессор А. Реформатский

## Предисловие

Настоящее руководство по приготовлению неорганических препаратов предназначается главным образом для приступающих впервые к изучению химии, но оно может быть полезным и для практиканта, уже имеющего некоторый опыт в лабораторных работах, а также и для преподавателя.

Несколько общих глав вводят в сущность процесса растворения, в методы преципитации и перекристаллизации, осаждения, фильтрования и промывания осадков. Другие методы работы, равно как и обзор применяемой в химической лабораторной практике аппаратуры, в вводных главах опущены, так как сведения о них даются в экспериментальной части, а кроме того, и в большинстве учебников этот вопрос достаточно подробно излагается. Автор книги стремился удовлетворить потребности преподавателя, давая указания, как надо вести препаративный практикум, располагая препараты по способам их приготовления и по степени трудности их получения.

Правда, при решении вопроса о степени трудности той или иной работы, конечно, необходимо принимать во внимание индивидуальные особенности того практиканта, которому дается работа.

Способы приготовления описанных ниже препаратов были многократно проверены автором в течение многих лет руководства учебной лабораторией. При выборе препарата, главным образом, обращалось внимание на его педагогическое значение. Поэтому слишком трудные или дорого стоящие работы выпущены, и в то же время описано изготовление таких препаратов, которые легко можно найти в продаже.

Книга по объему занимает среднее место между наиболее подробными настольными справочными изданиями и небольшими руководствами. В конце книги имеются таблицы атомных весов, концентраций кислот, оснований и растворов.

Автор будет очень благодарен за все поправки и указания.

*Г. Борнеман*

## **ВВЕДЕНИЕ И ПОРЯДОК ИЗУЧЕНИЯ ПРЕПАРАТИВНОГО ПРАКТИКУМА**

Химик-практик не может быть воспитан только на одном чтении книг по химии. Недостаточно ограничиться и слушанием лекций, хотя бы эти последние и сопровождались многочисленными опытами. Подготовка законченного работника может быть достигнута только при условии самостоятельной работы в лаборатории. Поэтому работа в лаборатории занимает существенное и центральное место во всей совокупности химического образования.

Лабораторное изучение химии обыкновенно начинают качественным анализом. Возникает вопрос, является ли этот путь целесообразным? Работа с небольшими количествами веществ, обычными и необходимыми при аналитических реакциях, воспринимается менее ярко, так как она не соответствует представлениям, которые учащийся вынес из лекций по неорганической химии с их опытами в сравнительно больших масштабах. Кроме того, при проделывании качественных реакций и отделений начинающий редко встречается с важнейшими лабораторными приемами. И наконец, качественный анализ во всяком случае не является столь простым, чтобы его можно было рекомендовать для начинающего. По этой причине, а также по некоторым другим соображениям, более целесообразно начинать изучение химии с приготовления препаратов.

Из приготовления препарата, который должен отвечать определенным требованиям, начинающий часто извлекает больше пользы, чем при выполнении отдельных реакций. Он получает также и больше удовлетворения, повторяя при приготовлении препаратов опыты, которые он видел на лекциях, чем проделывая в пробирке реакции осаждения. Работа с приборами, собранными самостоятельно, возможность наблюдения таких явлений как выделение газов, плавление, разложение при нагревании, дистилляция и т. д., приготовление для нужд лаборатории или для коллекций больших количеств вещества — все это представляет больший интерес, чем выполнение небольших учебных опытов, имеющих целью только обучение. При препаративных работах рука и глаз практиканта скорее приобретают навык, чем при выполнении реакций в пробирке. Обо всем этом следует подумать. Такие факторы, как лучшая сборка прибора, наличие всех вспомогательных средств во время работы, регулирование температуры, устранение потерь и многое другое в качественном анализе имеет значительно меньшее значение, чем при препаративной работе. Кроме того, в качественном анализе

работа часто может быть повторена в несколько минут, в то время как неудача при приготовлении препарата большею частью влечет за собой потерю многих часов.

Но все эти положения не должны быть истолкованы ложно: важная роль качественного анализа, имеющего воспитательное значение для наблюдательности учащегося, для углубления знаний о веществе, остается, конечно, вне всякого сомнения. При препаративных работах очень часто представляется случай указать учащемуся на важность аналитических исследований и на практическое значение применяемых химических реакций, так что он, приступив впоследствии к анализу, будет заниматься с большим пониманием и, например, не будет склонен проделывать реакции только карандашом на бумаге.

Препаративный практикум можно начинать одновременно с началом преподавания неорганической химии. Некоторые практически очень важные работы не требуют никаких предварительных химических знаний (например; работа со стеклом, сборка прибора, определение удельного веса жидкостей, механические работы при растворении, преципитации и перекристаллизации и т. д.). Но если руководители не хотят, чтобы практикант, приступая к приготовлению препаратов, занимался сначала только выполнением отдельных манипуляций, они должны предварительно сообщить ему такие химические сведения, как понятие о металлоидах, свойствах оснований, кислот и солей; стехиометрические расчеты занимающемуся должны быть уже известны; также должна быть предварительно пройдена и теория химических вычислений. При этом условии вполне достаточно односеместрового практикума, при количестве часов от четырех до шести в неделю, чтобы приобрести необходимые сведения и навыки в приготовлении простых препаратов. Конечно, учащийся, продолжая заниматься препаративной работой, будет совершенствоваться в ней и получит хорошую подготовку для органического практикума, имеющего в значительной степени препаративный характер.

В книге кратко указывается порядок, в котором следует изучать приготовление неорганических препаратов; в основу взяты практические занятия по изготовлению препаратов, которые вел автор книги с 1898 г. в лаборатории для начинающих в Промышленной академии в Хемнице на химическом отделении во втором семестре.

Первая практическая работа имеет целью обучение учащегося обращению с пробкой и стеклом (резка, оплавка, сгибание, вытягивание и т. д.). Затем практиканту предлагается собирать простую склянку, которая одновременно может служить образцом простого прибора для выделения газа. При работах со стеклом пользуются обыкновенной газовой горелкой. Паяльную горелку следует применять только в случае необходимости. Более сложные работы со стеклом требуют очень много времени и без систематического руководства специалиста редко приводят к цели. Хотя для химика стеклудувное искусство и умение изготовлять стеклянные приборы является очень ценным, но оно приобретает только постепенно, путем длительной практики.

Далее изучаются процессы растворения и перекристаллизации подходящей соли. После приготовления преципитата и кристаллов соли, переходят к изучению приемов отсасывания и отжимания препарата. В следующей главе дается описание выполнения работ, имеющих целью возможно полную очистку препарата, и приводятся простые аналитические пробы для установления чистоты препарата (главным образом испытание на посторонние кислоты).

После этого можно перейти к изготовлению препаратов. Чрезвычайно важной является операция осаждения и промывания осадков. В следующей главе этой книги даются относящиеся сюда объяснения. Также важны следующие методы работы: выделение газа и его абсорбция, дистилляция и ректификация, восстановление и окисление, сульфурирование и хлорирование, разложение при нагревании, плавление и т. д. По мере перехода от одного препарата к другому практикант получает от руководителя объяснения, которые в большинстве случаев могут быть связаны с экспериментальным преподаванием неорганической химии. Надо поставить целью, чтобы каждый студент изучил важнейшие методы работы и соответственно этому надо выбирать даваемые ему препараты. Но это не надо понимать так, что каждый студент должен приготовить один и тот же набор препаратов; оборудование лаборатории в большинстве случаев оказалось бы недостаточным, если бы все руководители стали бы одновременно давать учащимся одну и ту же работу. Надо только помнить, что практикант должен переходить от более простых препаратов к более сложным. Прилагаемые в конце книги таблицы должны облегчить правильный выбор препаратов.

Назначение работ и их выполнение рекомендуется производить, следуя правилам, выполнение которых оказалось целесообразным. Практикант получает лист, на котором по возможности коротко и ясно изложено задание, даны указания о выполнении работы, описаны свойства препарата и другие данные. После того как студент совершенно ясно будет представлять себе задание и запишет наиболее важное, он возвращает лист. Таким образом в лаборатории постепенно накапливаются листы с заданиями, которые снова могут быть использованы. (Конечно вместо отдельных листов можно пользоваться подходящей тетрадью).

Руководитель обсуждает, если это необходимо, с практикантом работу, и последний производит затем стехиометрические вычисления. Рекомендуется, прежде чем разрешить приступить к работе, проверить правильность этих вычислений, так как иначе вся работа может оказаться бесполезной. Если для работы нужен прибор, практикант должен уметь его собирать; пользуясь своими вычислениями, он может правильно оценить относительную величину отдельных частей прибора. Затем начинается сама препаративная работа и сопровождающие ее вспомогательные операции (фильтрование, промывание, высушивание и т. д.) и определение выхода. Наконец, практикант составляет отчет о работе, который должен быть просмотрен, исправлен и оценен руководителем. Если требовалось получить чистое вещество, препарат должен быть, конечно, испытан на чистоту.

Весьма полезной работой для особенно одаренных и успевающих студентов является сравнение различных методов получения вещества в отношении их пригодности. Но надо помнить, что для решения этого вопроса, кроме большего опыта и искусства, требуется значительно более высокий уровень знаний, чем тот, который имеют начинающие. По этой причине учащемуся надо давать самые простые случаи, а более сложные задания этого рода оставить до старших семестров. Очень предостерегаем от работ рецептурного характера, которые в конце концов может выполнить каждый лабораторный служащий. Студент должен понять, что каждая новая работа должна быть сначала продумана им химически, так как она является не только упражнением для получения навыка, но и средством для расширения химического понимания и кругозора.

---

## СВОЙСТВА РАСТВОРОВ. РАСТВОРЕНИЕ, ПРЕЦИПИТАЦИЯ, КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

Мы различаем три рода сложных систем: смеси, растворы и химические соединения. Между двумя первыми существуют переходные стадии, но мы их рассматривать не будем. В то время как смеси всегда неоднородны или гетерогенны, т. е. в них можно одновременно наблюдать свойства их составных частей,—растворы и химические соединения однородны и гомогенны. Химические соединения представляют собою совершенно новые вещества со свойствами, присущими только им. Растворы занимают среднее положение между смесями и химическими соединениями и могут быть охарактеризованы следующим образом:

1. *Растворы* получают физическими приемами, и этими же приемами составные части растворов могут быть вновь выделены обратно.

2. Растворы проявляют отчасти свойства составных частей или являются средними из них, а иногда и обладают новыми свойствами.

3. В определенных пределах растворы могут быть приготовлены в каких угодно весовых отношениях.

По первому пункту надо заметить, что каждое сложное вещество состоит по меньшей мере из двух или более простых составных частей. В случае растворов их называют: *растворенным* веществом и *растворителем*; при обычных растворах,—а здесь только о них и будет говориться, и растворитель, и раствор внешне представляют собою жидкость. Растворы получают при соприкосновении растворяемого вещества и растворителя; выделение вещества из раствора происходит при испарении или при отгонке растворителя, если он представляет собою жидкость. Оба способа являются физическими способами.

Во втором пункте подразумеваются: цвет, запах, вкус, уд. вес, температура кипения и замерзания, химические свойства и т. д. В то время, как первые три физические свойства раствора или таковы же, как у составных частей, или являются средним из них, три следующие не могут быть обыкновенно выведены из свойств составных частей: они свойственны только данному раствору. Например, уд. вес раствора твердого вещества в воде больше, чем таковой же чистой воды, и меньше, чем растворенного вещества, но он не может быть вычислен, как среднее из соотношения весовых количеств составных частей. Так уд. вес поваренной соли 2,13, а воды при 15° 0,999154. 10%-ный раствор поваренной соли при 15°



должен был бы иметь уд. вес  $(10 \cdot 2,13 + 90 \cdot 0,999154) : 100 = 1,11034$ , а на самом деле уд. вес ее равен 1,07335 (по Gerlach'y). То же самое мы имеем с температурой кипения, которая у водных растворов твердых веществ большею частью только немного выше  $100^\circ$ , но при расчете их, как средней, оказалась бы значительно выше. Вообще говоря, т. кипения раствора остается постоянной только при условии отсутствия испарения (обратный холодильник), в противном случае с повышением концентрации раствора повышается и т. кипения.

Что касается химических свойств растворов, то они в первую очередь зависят от химических свойств составных частей; часто появляются и совершенно новые химические свойства. Активность может значительно измениться. Как было установлено раньше, „сухие“ вещества не взаимодействуют, и мы должны теперь подтвердить, что большинство химических реакций особенно легко и быстро происходят в жидком и растворенном состоянии. Объяснение этому явлению дает нам теория электролитической диссоциации, разработанная, главным образом, Аррениусом (1887), который считал, что электролиты в растворе распадаются на ионы, представляющие собой электрически заряженные атомы или группы атомов, которые, конечно, более реакционноспособны, чем молекулы.

По третьему пункту надо заметить, что растворимость вещества в определенном количестве растворителя ограничена некоторым пределом. В свою очередь, для растворения определенного количества растворяющегося вещества необходимо некоторое наименьшее количество растворителя. Кроме того, растворимость зависит от внешних условий и главным образом от температуры, меньше от степени измелеченности и меньше всего от давления. Раствор, содержащий при неизменных внешних условиях наибольшее количество растворенного вещества, называется насыщенным. Таким образом, например, при  $t^\circ$  для  $a$  весовых частей растворенного вещества необходимо по меньшей мере  $b$  весовых частей растворителя, чтобы получить  $(a + b)$  весовых частей насыщенного раствора; можно также взять  $(b + x)$  весовых частей растворителя, при чем  $x$  может иметь какое угодно положительное значение. В  $c$  весовых частях растворителя растворимы самое большее  $d$  весовых частей вещества, при чем получается  $(c + d)$  весовых частей насыщенного раствора; но в  $c$  весовых частях растворителя можно также растворить и  $(d - y)$  весовых частей вещества, при чем  $y$  может иметь какое угодно положительное значение, но меньшее, чем  $d$ . Но тогда не будет достигнут предел для образования насыщенного раствора, и раствор будет ненасыщенным.

Особенно надо рассмотреть внешние условия, влияющие на растворимость. Собственно практическое значение имеет только температура. Как правило, растворимость твердого вещества в жидкостях с повышением температуры повышается, а растворимость газов понижается. Этого, конечно, и надо было ожидать, потому что при растворении вещества прежде всего переходит в состояние, аналогичное состоянию жидкости; нагревание способствует сжижению твердого вещества (плавлению), но препятствует сжижению газа. По этой причине при растворении твердого вещества происходит охлаждение жидкости, при растворении же газов, наоборот, нагревание. Говорят

о теплоте растворения и понимают под этим то количество тепла, которое соответствует растворению одного моля вещества в большом количестве воды 15—18° (большой частью около 200—400 молей воды; в отдельных случаях указывается количество тепла, которое выделяется или поглощается при растворении в почти насыщенном растворе). Переход твердого вещества в жидкое состояние можно представить себе как разрывление молекул, на что, конечно, должна быть затрачена работа, которая имеет своим источником сообщаемую извне энергию, например, тепловую. Если тепловую энергию не сообщать, она будет отнята от окружающей среды, например, при растворении от растворителя, который вследствие этого будет охлаждаться. При сжижении газов происходит как раз обратное, и поэтому раствор будет нагреваться. Но у твердых веществ встречается и аномальная растворимость: так, известны вещества, растворимость которых с повышением температуры понижается, например, гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , этилацетат  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , маслянокислый кальций  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Ca}$  и т. д. Подробно останавливаться на этих исключениях мы не будем. Как правило, раствор твердого вещества, насыщенный при нагревании, является более концентрированным по сравнению с раствором, насыщенным на холоду, а поэтому при охлаждении часть растворенного вещества выпадает в виде кристаллов, если оно может кристаллизоваться. Остающийся раствор является насыщенным по отношению к новой, более низкой температуре и называется *маточным* раствором.

Второе внешнее влияние, изменяющее растворимость вещества, есть *давление*. На растворимость твердого вещества давление имеет такое небольшое влияние, что изменение его можно не принимать во внимание. С изменением давления растворимость изменяется не всегда одинаково; она или уменьшается (например, у цинкового купороса  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), или увеличивается (сернокислый кадмий  $\text{CdSO}_4 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ). Но это изменение растворимости оказывается измеримым только при увеличении давления до сотен атмосфер. Совершенно иначе влияет изменение давления на растворимость газов, которая повышается пропорционально давлению (закон Генри, 1803), при чем происходят изменения в молекулярном состоянии газа и изменяются химические его свойства (образование гидратов).

Третье внешнее условие, влияющее на растворимость, есть *величина частичек* растворяющегося вещества; это влияние начинает проявляться уже у частичек с диаметром в 2  $\mu$  ( $\mu = 0,001$  мм). Оствальд в 1900 г. доказал, что с уменьшением диаметра таких частичек увеличивается растворимость, и объяснил это поверхностным натяжением в частицах. Например, в 1 л воды при 25° растворяется 2,058 г частиц гипса с диаметром 4  $\mu = 0,0004$  см и 2,476 г с диаметром 0,6  $\mu = 0,00006$  см. Поэтому при осаждении осадков надо добиваться, чтобы они были крупнозернисты, тем более, что в противном случае и отфильтровываются они трудно.

*Растворимость вещества* можно выражать двумя способами. Или указывают наименьшее количество растворителя, необходимое для растворения единицы веса вещества (например, чилийская селитра растворяется при 0° в 1,37 вес. ч. воды, т. е. в отношении

1:1,37), или указывают наибольшее количество вещества, которое растворяется в 100 вес. ч. растворителя (например, 100 вес. ч. воды при 0° растворяют 72,9 вес. ч. чилийской селитры, т. е. растворимость чилийской селитры равна 72,9%). Следовательно, в данном случае растворимость выражена в процентах.

*Концентрацию раствора* также можно выражать различно. Как правило указывают, сколько весовых частей вещества содержится в 100 вес. ч. насыщенного раствора (следовательно, тоже в процентах). Или указывают молярность раствора, т. е. указывают, сколько грамм-молекул или молей вещества содержится в 1 л насыщенного раствора. Для нормальных растворов, с которыми работают главным образом в анализе, указывают содержание грамм-эквивалентов; например 1 л раствора кислоты содержит 1 грамм-ион водорода и 1 л раствора основания содержит 1 грамм-ион водного остатка; нормальные растворы солей содержат эквивалентные количества. Конечно, все эти данные могут быть взаимно пересчитаны. Например, дан раствор поваренной соли, насыщенной при 15°; он является 26,35%-ным, уд. вес 1,203.—1. Сколько поваренной соли растворится при 15° в 100 г воды? Раствор содержит 26,35 г NaCl и (100 — 26,35) г воды. Составляем пропорцию 73,65: 100 г воды = 26,35:  $x$  г NaCl;  $x = 35,78$ .—2. Сколько необходимо воды для растворения 1 г поваренной соли при 15°?  $26,35: 1$  г NaCl =  $73,65: y$  г воды;  $y = 2,8$ .—3. Выразить в молях концентрацию раствора поваренной соли, насыщенного при 15°? 1 л весил бы 1000 · 1,203. Следовательно,  $100: 1203$  г раствора =  $26,35: z$  г NaCl;  $z = 316,99$ . Молекулярный вес поваренной соли 58,46. Следовательно, концентрацию раствора  $\frac{316,99}{58,46} = 5,42$  молей ( $m \cdot n$ ) или в 1 л содержится 5,42 моля поваренной соли.—4. Какую нормальность имеет раствор поваренной соли, насыщенный при 15°? Так как NaCl представляет собою бинарное соединение из одновалентных элементов, нормальный раствор должен содержать 1 моль на литр; в растворе же содержится 5,42 моля; следовательно, он 5,42 нормален. В обычных таблицах растворимости указывается или растворимость вещества в 100 вес. ч. растворителя при различных температурах, или же процентная концентрация раствора при разных температурах. В первом случае числа всегда относятся к насыщенному раствору. Во втором случае числа часто даются только для одной определенной температуры, но указывается уд. вес для различных степеней насыщения и концентрации.

В таблицах растворимости, прилагаемых в конце книги, дана растворимость 67 солей для температур от 0 до 30° через интервалы в 10°, затем в 5° и для температур, от 30 до 100° через интервалы в 10°; указаны в некоторых случаях концентрация и темп. кипения раствора, насыщенного при нагревании. Числа всегда означают, сколько весовых частей соли растворено в 100 вес. ч. воды. Материалом при составлении этих таблиц послужили известные сборники и справочники, а также специальные журналы. Часто в этих источниках не было соответствующих величин для температур, даваемых в наших таблицах, и они находились посредством интерполяции. Поясним это примером. По данным Etard'a,

100 г воды при  $21,5^\circ$  растворяют 84,7, а при  $35^\circ$  — 37,8 г хлористого стронция  $\text{SrCl}_2$ ; интервал температуры равен  $13,5^\circ$ , а изменение растворимости 3,1 г. Одному градусу отвечают, следовательно,  $\frac{3,1}{13,5} = 0,23$  г. От  $21,5$  до  $25^\circ$  имеем 3,5 и от  $35$  до  $30^\circ$  5 градусов разницы; следовательно, мы получаем при  $25^\circ$  растворимость равную  $84,7 + 3,5 \cdot 0,23 = 85,51$  г и при  $30^\circ$  равную  $37,8 - 5 \cdot 0,23 = 36,65$  г.

Конечно, данные, получаемые в результате вычисления, не тождественны с данными, полученными в результате опыта, потому что, если начертить кривую растворимости на основании действительно определенных значений растворимости, то отрезок между двумя точками не будет представлять собою прямой, получаемой при интерполяции. В случае небольших интервалов подобные ошибки невелики; но при интерполировании с большими интервалами температур могут встретиться ошибки более значительные. Велчина растворимости имеется не для всех температур. Во многих случаях это объясняется тем, что соответствующие определения еще не были сделаны; но иногда имеет место и другая причина, как, например, в случае  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и т. д. Здесь вещество устойчиво только в определенных температурных границах, вне которых оно превращается вследствие присоединения или отщепления воды в другое вещество с новой растворимостью. Все соли, кристаллизующиеся с кристаллизационной водой, можно рассматривать по отношению к соответствующим безводным солям как индивидуумы с особой растворимостью. По этой причине нельзя вычислять растворимость медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  из растворимости сернокислой меди, потому что обе соли растворяются не в эквивалентных количествах.

От растворения в обыкновенном смысле слова, т. е. от физического растворения надо строго отличать *химическое растворение*. Например, железо растворяется в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : выделение при этом водорода уже показывает, что здесь происходит химическая реакция. В получающемся растворе нет более ни железа, ни серной кислоты, но в нем находится  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Здесь, следовательно, произошла сначала химическая реакция:  $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$ . Затем образовавшийся железный купорос растворился, согласно законам растворения. Аналогично протекает явление и с безводными солями, которые могут присоединять кристаллизационную воду: при действии воды сначала происходит разогревание, вследствие происходящей химической реакции присоединения воды; образовавшиеся гидраты переходят затем в раствор.

Коллоидальные растворы будут рассмотрены в третьей главе. Здесь же мы рассмотрим только растворение твердых веществ, а именно солей, в воде и, главным образом, обратим внимание на ряд вопросов, имеющих практическое значение.

Начнем с *приготовления раствора*. Если бросить в воду кусочек растворимого вещества, вокруг него очень быстро образуется слой насыщенного раствора, в котором растворение больше происходить не может. Но растворенное вещество медленно диффундирует из раствора с большим удельным весом в воду, при чем движение происходит против силы тяжести, а, следовательно, в

этом явлении должна участвовать некоторая сила, которую называют осмотическим давлением. В результате диффузии достигается медленное разбавление первоначального насыщенного раствора, после чего он снова начнет действовать растворяющим образом на вещество. Диффузия жидкостей (вода также диффундирует в насыщенный раствор и разбавляет его) продолжается до тех пор, пока кончится растворение, и пока растворенное вещество будет равномерно распределено в жидкости. Когда жидкость остается в полном покое, процесс этот продолжается очень долго. Поэтому, если не желательно тратить слишком много времени, следует при растворении перемешивать или взбалтывать и тем способствовать доступу воды или ненасыщенного раствора к растворяемому веществу. Затем целесообразно брать вещество в виде небольших кусков или в виде порошка, так как в этом случае поверхность, смачиваемая водой, будет больше; растворение же происходит всегда только на поверхности. Больше всего ускоряет растворение нагревание, если возможно, до кипения, так как этим достигается, во-первых, передвижение вещества без перемешивания, а, во-вторых, растворимость с повышением температуры возрастает. Последним способом является подвешивание вещества в поверхностном слое воды (в технике для этой цели пользуются коробкой для растворения, а в лабораториях воронкой с отбитым кончиком); раствор, получающийся около растворяемого вещества, имеет больший уд. вес, чем вода, и опускается на дно, вследствие чего к веществу все время притекает свежая вода.

Если получившийся раствор не вполне прозрачен (продажные препараты содержат часто пыль и другие нерастворимые механические загрязнения), его следует профильтровать. Для тонких мутей берется гладкий фильтр, для более крупных складчатый. Складчатые фильтры фильтруют гораздо быстрее, чем гладкие, но они пропускают тонкие муты. В случае очень крупнозернистых механических примесей можно применять отстаивание до просветления раствора и оставшуюся жидкость слить с осадка или отделить сифоном; но при этом получаются большие потери, чем при фильтровании. Укажем еще, что горячие растворы фильтруются и отстаиваются быстрее холодных.

Обратное *выделение растворенного вещества из раствора* может быть произведено многими способами, различными по выполнению и цели, как это можно видеть из следующего обзора.

А. Обратное должно быть получено только растворенное вещество.

I. Вещество выделяется обратно полностью:  
Испарение или выпаривание раствора досуха.

II. Вещество выделяется обратно частично:

1. Испарение при обыкновенной температуре до кристаллизации растворенного вещества.

- а) При атмосферном давлении.
- б) В разреженном пространстве.

2. Выпаривание (концентрирование) до получения горячего насыщенного раствора.

а) При медленном охлаждении: кристаллизация.

б) При быстром охлаждении: преципитация.

3. Прибавление вещества, которое уменьшает или увеличивает растворяющую силу растворителя.

В. Обратное должно быть получено растворенное вещество и растворитель: *дистилляция*.

Если растворителем является вода, то, конечно, имеет значение только выделение растворенного вещества, так как растворитель не представляет никакой ценности. Если же растворителем является эфир, спирт, сероуглерод и т. п., то обратно выделяют и растворитель, отгоняя его. Если растворитель не летуч, может быть применен только способ АПЗ; поэтому, вообще говоря, таких растворителей избегают.

Постепенное *испарение* при обыкновенной температуре применяют, когда растворенное вещество или легко изменяется при нагревании, или когда хотят получить возможно более правильно образованные кристаллы. Кристаллы выпадают тем более правильно образованными, чем медленнее они выделяются. Испарение можно ускорить, применяя или эксикатор, или разреженное пространство, или же пользуясь тем и другим одновременно (например, работая с вакуум-эксикатором Гемпеля). Испарение происходит тем быстрее, чем суше атмосфера над раствором и чем ниже давление. Выпадение растворенного вещества начинается в тот момент и в том месте, где получится насыщенный раствор. Достигнуть этого выпариванием можно гораздо быстрее, чем испарением. Выпаривание производят разными способами. Если температура не должна быть выше 100°, работают с водяной или паровой баней. При более высоких температурах применяют воздушную или песчаную баню, или нагревают непосредственно горелкой Бунзена или на газовой печи. При этом всегда заботятся о быстром удалении паров, так как при этом условии выпаривание значительно ускоряется. Когда надо быстро выпарить раствор, изменяющийся при повышении температуры, работают в разреженном пространстве и при этом не превышают допускаемую высшую температуру; вода кипит и выпаривается при тем более низкой температуре, чем ниже атмосферное давление. Выпаривание раствора досуха может быть произведено точно так же, как концентрирование. Но при окончании выпаривания надо быть осторожным, потому что при сильном нагревании концентрированных растворов происходят толчки и разбрызгивание. По этой причине лучше всего кончать выпаривание на водяной или паровой бане, если же это не приведет к цели, то на воздушной или песчаной бане, на которых нагревание происходит гораздо равномернее, чем на голом огне; кроме того, следует все время мешать остающуюся жидкость, чтобы препятствовать образованию непроницаемой корки на поверхности и чтобы выделение пара не происходило толчками.

При нагревании раствора, который был насыщен при повышенной температуре (его легко можно приготовить, растворяя соль в

соответствующем количестве воды, при нагревании), вследствие испарения воды начинается выделение вещества. При этом в большинстве случаев вещество получается крупнокристаллическим и легко образует корку на поверхности жидкости. Поэтому, чтобы предотвратить ее образование, во время работы следует мешать. Как правило, растворенное вещество выделяют охлаждением из раствора, который был насыщен при повышенной температуре. Если охлаждать медленно, кристаллизующееся вещество выпадает в виде кристаллов. Если охлаждать быстро и еще ускорять кристаллизацию взбалтыванием или трением, выпадает кристаллический порошок, называемый преципитатом. Образование кристаллов можно применить для определения состава вещества, которое можно часто узнать по форме кристаллов. Но безусловно образованные, все-сторонне развитые кристаллы получаются обыкновенно только следующим способом: маленький и по возможности правильно образованный кристаллик соответствующего вещества привязывают к волосу или к тонкой шелковой нити и подвешивают в раствор, насыщенный при обыкновенной температуре и лучше всего налитый в стакан; затем оставляют стоять при постоянной температуре, при чем вследствие испарения растворителя из раствора выделяется твердое вещество на подвешенном кристалле, который таким образом растет. Преципитацию производят, когда хотят иметь для дальнейшей работы препарат в виде порошка. Оба метода, кристаллизацию и преципитацию, применяют также для отделения от растворенного вещества растворимых примесей. Об очистке соли посредством перекристаллизации будет сказано дальше. Здесь укажем, что при кристаллизации и при преципитации над осадком остается насыщенный при конечной температуре маточный раствор кристаллов или преципитата; из него при дальнейшем концентрировании могут быть снова получены кристаллы. Но маточный раствор подвергают дальнейшей обработке только тогда, когда по сравнению с количеством взятого сырого материала осадка получилось слишком мало.

Надо еще остановиться на случае А II 3: прибавление вещества, которое ослабляет или уничтожает растворяющую силу растворителя. Например, из насыщенного на холоду или из концентрированного раствора железный купорос выпадает в большом количестве, если к нему прибавить достаточное количество спирта, потому что железный купорос в спирте не растворяется. Если в концентрированный раствор поваренной соли пропустить хлористый водород, получается почти полное осаждение хлористого натрия. Часто с такими преципитациями связана и очистка вещества. Так, например, соли окисного железа растворимы в спирте, а железный купорос в нем не растворяется; хлористый магний растворяется в концентрированной соляной кислоте, а хлористый натрий в ней не растворяется.

Очищают соли очень часто, как уже упомянуто, посредством *перекристаллизации*. Хотя при этом получение кристаллов не является непременно условием и даже, наоборот, чаще стараются получить преципитат, тем не менее метод этот называют перекристаллизацией. Рассмотрим его несколько подробнее.



Мы будем исходить сначала из положения, которое ни в каком случае не является всегда правильным, а именно, что растворимость двух солей в воде зависит только от количества присутствующей воды, если не происходит никакой химической реакции. Например, азотнокислый натрий  $\text{NaNO}_3$  при  $15^\circ$  имеет растворимость 84,2%, а хлористый натрий—35,8%; в 100 г воды при  $15^\circ$  можно было бы растворить сначала 84,2 г  $\text{NaNO}_3$ , а затем еще 35,8 г  $\text{NaCl}$ , прежде чем раствор сделается насыщенным обеими солями. И наоборот, растворенные вещества кристаллизуются при испарении или выпаривании растворителя соответственно уменьшению его количества. Если бы, например, из раствора 84,2 г  $\text{NaNO}_3$  + 35,8 г  $\text{NaCl}$ , в 100 г воды выпарить 50 г воды и затем снова охладить до  $15^\circ$ , то выпадут 42,1 г  $\text{NaNO}_3$  + 17,9 г  $\text{NaCl}$  и столько же каждой соли останется в растворе. Весовое соотношение обеих солей осталось бы неизменным. Совсем по другому происходило бы явление, если бы раствор был насыщен одной солью, а другой соли содержал бы незначительное количество. Допустим, что мы имеем чилийскую селитру с 12% поваренной соли. Следовательно, в 100 г общего веса находится 88 г  $\text{NaNO}_3$  + 12 г  $\text{NaCl}$ . Для растворения селитры при  $15^\circ$  необходимо 104,51 г воды, а для растворения поваренной соли только 33,52 г. Следовательно, 100 г чилийской селитры растворились бы полностью в 104,51 г воды при  $15^\circ$ . Если теперь выпарить половину воды и снова охладить до  $15^\circ$ , 44 г  $\text{NaNO}_3$  останутся в растворе и столько же азотнокислого натрия выкристаллизуется. Оставшиеся 50,515 г воды растворят при  $15^\circ$  18,08 г  $\text{NaCl}$ , т. е. поваренная соль не выпадет и выкристаллизовавшаяся селитра будет чистой.

Обыкновенно поступают таким образом, что готовят из препарата, который должен быть очищен, насыщенный при нагревании раствор, а затем его охлаждают, чтобы получить кристаллы или precipитат. Выделившийся осадок бывает чище, чем взятое первоначальное вещество; даже и в том случае, когда примесь труднее растворяется, чем главное вещество, потому что процентное содержание примеси гораздо меньше, а следовательно, раствор по отношению к ней будет всегда разбавленным, в то время как главным веществом он будет насыщен. Приведенный пример ясно это показывает, потому что поваренная соль при  $15^\circ$  в 2,35 раза, а при  $100^\circ$  в 4,54 раза труднее растворима, чем азотнокислый натрий.

В том случае, когда примеси имеется большее количество, чем вещества, которое требуется очистить, поступают иначе. Например, требуется получить чистый хлорноватокислый калий из смеси 25 г  $\text{KClO}_3$  и 75 г  $\text{KCl}$ . Растворимость этих солей при  $100^\circ$  почти одинакова, а именно в 100 г воды растворяются 56,6 г  $\text{KCl}$  и 55,5 г  $\text{KClO}_3$ . Но при  $15^\circ$  растворимость  $\text{KClO}_3$  значительно меньше, чем растворимость  $\text{KCl}$ : последнего растворяется 32,8%, а первого только 5,4%. Воду берут поэтому в количестве, рассчитанном на  $\text{KClO}_3$ . При  $100^\circ$  на 25 г  $\text{KClO}_3$  необходимо в среднем 45 г воды, при чем растворяется только 25,5 г  $\text{KCl}$ . Остаются, следовательно, нерастворившимися 49,5 г  $\text{KCl}$ . Если раствор охладить до  $15^\circ$ , получится осадок из 22,57 г  $\text{KClO}_3$  + 10,74 г  $\text{KCl}$ . Теперь, следовательно, количество  $\text{KCl}$  уменьшилось, и количество воды рассчитывают на это

количество при 15°. Берут 32,7 г воды, которые растворят только 1,76 г  $\text{KClO}_3$ . Следовательно, не растворятся и получатся в чистом виде 20,81 г  $\text{KClO}_3$ . Потеря  $\text{KClO}_3$  составит 4,19 г, или 16,8% теоретического количества. Но, если бы первоначальную смесь обработать водой при 15°, взятой в количестве, рассчитанном на содержание  $\text{KCl}$ , выход был бы значительно меньше; мы взяли бы 228,7 г воды, растворили 12,35 г  $\text{KClO}_3$  и получили бы в остатке только 12,65 г чистого продукта.

В большинстве случаев количество примесей бывает неизвестно, состав же их устанавливается качественным анализом. Поэтому на практике при очистке какого-нибудь препарата перекристаллизацией испытывают сырой материал сначала на содержание примесей и на основании величины выпавших осадков получают приблизительное представление об их количестве. В большинстве случаев довольствуются испытанием на содержание кислот; так, например, сода часто содержит глауберову или поваренную соль и дает, следовательно, реакции на серную и соляную кислоты. В некоторых случаях следует сделать испытание и на содержание металлов; поваренная соль часто содержит хлористый магний; во многих технических препаратах содержатся следы солей железа и т. д. На основании состава найденных примесей можно сделать предварительное заключение о трудности очистки, если известна растворимость веществ, которые требуется отделить. Если, например, растворимость примеси очень близка к растворимости очищаемого вещества, получить посредством перекристаллизации чистый препарат можно только с трудом и с большими потерями. Если же растворимость примеси при какой-нибудь температуре, наоборот, очень сильно отличается от растворимости главного вещества, то посредством перекристаллизации, а иногда даже посредством растворения при этой температуре, можно получить хорошие результаты. Примеси, растворимость которых приблизительно одинакова при всех температурах (например, поваренная соль), труднее отделять, чем те, растворимость которых на холоду и при нагревании сильно различается (например, серноокислый натрий).

Учащемуся рекомендуется взять для работы 100—200 г препарата. Небольшую пробу растворяют в воде, чтобы определить, получается ли раствор прозрачным. Если раствор получается прозрачным, все вещество растворяют при температуре наибольшей растворимости (в большинстве случаев при т. кипения) в соответствующем количестве воды. При температуре кипения насыщенного раствора 114,1°, например, 100 г воды растворяют 327,4 г калийной селитры. Для растворения 1 г  $\text{KNO}_3$  надо, следовательно, взять 0,31 г воды; для 200 г  $\text{KNO}_3$  — 62 г  $\text{H}_2\text{O}$ . На практике это количество может оказаться недостаточным, потому что при кипении вода испаряется; поэтому следует прибавить небольшой избыток воды до полного растворения. Обыкновенно сначала нагревают воду в чашке, а затем вносят в нее по частям и при помешивании вещество, растертое в порошок.

Когда все растворится, начинают *преципитацию*. Чашку с раствором оставляют плавать в чашке большего размера, наполненной

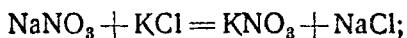
холодной водой, и мешают время от времени раствор стеклянной палочкой; когда начинается выпадение осадка, мешают непрерывно. Если охлаждающая вода согреется, ее заменяют новой и поступают так до тех пор, пока температура маточного раствора над осадком делается равной температуре только что взятой холодной воды.

В это же время готовят склянку для отсасывания, переливают в нее маточный раствор, переносят осадок на фильтрующую пластинку и отсасывают с насосом почти досуха, все время сильно надавливая на осадок. После этого берут небольшую пробу и снова испытывают ее на чистоту. Если проба даст положительный результат, отжимают и сушат чистый препарат, количество которого определяют затем посредством взвешивания.

*Отжимание* между листами фильтровальной бумаги имеет целью по возможности полное удаление маточного раствора с поверхности мелких кристалликов и кристаллических обломков, из которых состоит преципитат. Достигнуть этого полностью не удастся, потому что маточный раствор часто очень прочно удерживается вследствие адсорбции, а, кроме того, не каждая частичка приходит в соприкосновение с отжимающей бумагой. Последующая сушка имеет своей целью удалить последние следы влажности, а, следовательно, она ничего не изменит, если в преципитате останутся составные части маточного раствора. Но, если, как это было принято выше, преципитат уже во влажном состоянии был чистым, высыхание остатка маточного раствора не внесет в него ничего постороннего. Гигроскопические вещества высушивают в эксикаторе при обыкновенной температуре, часто в разреженном пространстве. Вещества, изменяющиеся при нагревании, оставляют лежать между листами фильтровальной бумаги, лучше под некоторым давлением (помещают сверху кирпич), до полного их высыхания. Соли, которые могут выветриваться или окисляться, не следует оставлять на воздухе на долгое время. Проще и быстрее всего можно достигнуть цели, высушивая при умеренном нагревании, например, в паровом сушильном шкафу. Но этот способ можно применить не для всех веществ; некоторые вещества, кристаллизующиеся с кристаллизационной водой, плавятся в своей кристаллизационной воде значительно ниже  $100^{\circ}$ . Высушенный препарат должен быть размельчен, если в нем имеются спекшиеся куски.

Если приготовить из 200 г калийной селитры при темп. кипения насыщенный раствор в теоретическом количестве воды и затем раствор охладить до  $15^{\circ}$ , 183,76 г  $\text{KNO}_3$  выделится в твердом виде, потому что 100 г воды при  $15^{\circ}$  растворяют 26,2 г  $\text{KNO}_3$ . Выход следовало бы поэтому рассчитывать на это количество (183,76 г), но обыкновенно его относят ко всему количеству первоначального материала. Если бы были получены 160 г готового чистого препарата, это составило бы выход 80%. Причиной потери являются отдельные примеси, а также то количество соли, которое остается на фильтровальной бумаге и на употреблявшихся сосудах. В маточном растворе теоретически должно было остаться еще 16,24 г  $\text{KNO}_3$ . При таком низком содержании можно отказаться от дальнейшей работы с маточным раствором. Но мы хотим определить,

правильен ли вообще такой взгляд на выход. Предположим, что калийная селитра была получена по реакции



примесью является, следовательно, поваренная соль. Пусть имеется, например, 4 г поваренной соли. 4 г  $\text{NaCl}$  растворяются при 15° в 11,18 г воды. Мы могли бы выпарить маточный раствор до 12 г воды и затем охладить до 15°. В этом случае в растворе останутся 3,14 г  $\text{KNO}_3$  и, следовательно, мы получим еще приблизительно 13 г чистого  $\text{KNO}_3$ .

До сих пор предполагалось, что раствор первоначального вещества был прозрачным. Но это бывает не всегда. В тех случаях, когда растворы получаются мутными, их следует сначала *профильтровать*. Профильтровать раствор, насыщенный при нагревании, не всегда бывает возможно, потому что уже при небольшом охлаждении выпадают кристаллы, которые легко забивают фильтр и трубку воронки. Если по какой-нибудь причине все-таки приходится фильтровать такой раствор, следует пользоваться воронкой для горячего фильтрования, т. е. воронкой с двойными стенками, пространство между которыми наполняется водой и нагревается. Но в большинстве случаев растворяют первоначальное вещество в большем количестве воды, чем это требуется для насыщения при повышенной температуре, например, в количестве воды, которое необходимо для насыщения при 50°. Раствор нагревают до кипения и затем фильтруют; если фильтровать достаточно быстро, можно не бояться, что во время фильтрования произойдет охлаждение ниже 50°. В качестве примера возьмем медный купорос  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . В 100 г воды при 15° растворяется 39,6 г медного купороса, при 50° — 65,8 г, при 100° — 203,3 г. Предположим, что надо перекристаллизовать 100 г медного купороса, при чем раствор предварительно должен быть профильтрован. Вычисляя количество воды, нужное для растворения при 50° (это составит приблизительно 152 г), и растворяют в нем медный купорос, при чем нагревают до 100° или до кипения. Затем фильтруют. Фильтрат будет весить приблизительно 252 г. Если раствор охладить до 15°, то 60,4 г останутся в растворе и только 39,6 г выделятся в виде кристаллического осадка. Поэтому предварительно сконцентрируем раствор до насыщения в горячем состоянии, затем нагреем до 100°; при этой температуре необходимы 49,2 г воды. Тогда раствор должен весить 149,2 или округленно 150 г, что легко установить посредством взвешивания, для чего чашку предварительно тарируют и оставляют тару на весах. При охлаждении до 15° выпадут 80,6 г медного купороса.

Конечно, может быть такой случай, что растворимость вещества, с которым работают, неизвестна. В этом случае поступают так, как поступили бы, если бы для растворения было взято неизвестное количество воды. Концентрируют раствор, если необходимо, предварительно профильтрованный, до тех пор, пока при охлаждении капли, взятой на стеклянную пластинку, не начнет выделяться большой кристаллический осадок, и затем precipитируют. Если пре-

ципитата будет получено слишком мало, фильтрат еще раз концентрируют и преципитируют.

Выше было принято, что первый преципитат выпадает в чистом состоянии. Но это не является общим правилом. Если испытание указало в нем присутствие первоначальной примеси, дальше поступают, как указано ниже. Преципитат, отделенный от раствора отсасыванием, но не отжатый и не высушенный, растворяют в возможно меньшем количестве горячей воды и раствор концентрируют до тех пор, пока при охлаждении капли, взятой на стеклянную пластинку, не начнет выделяться заметный кристаллический осадок. Тогда снова преципитируют и т. д. до тех пор, пока не получится осадок, который после отсасывания не даст больше реакцию на первоначально обнаруженные примеси. В этот момент вещество считается практически чистым; теоретически этого не будет, потому что остаются следы загрязнения, которые не дают заметной реакции. Предположим, что в первом преципитате содержалось  $\frac{1}{10}$  количества первоначального загрязнения, и каждый последующий преципитат будет настолько же чище предыдущего; тогда мы имели бы следующие количества загрязнения: 1,  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{100}$  и т. д., но никогда не имели бы нуля. Если же примесь не может быть больше открыта аналитическим способом, она для нас практически не существует.

Наконец, надо еще сказать несколько слов о *кристаллизации*. Кристаллизацию также применяют для очистки солей, при чем исходят из положения, что кристалл определенного вещества, не содержащего посторонней примеси, имеет свойственную ему форму. Это положение в общем является правильным, но оно неприменимо к изоморфным веществам, которые могут образовать смешанные кристаллы. Кристаллы более крупные часто заключают в себе маточный раствор и являются, следовательно, загрязненными. Кроме того, представляется затруднительным высушивание кристаллов; оно может быть произведено только посредством вытирания фильтровальной бумагой, что довольно хлопотливо и, кроме того, мешает получению форм, которые желают иметь при кристаллизации. Вообще говоря, количество маточного раствора, удерживаемого поверхностью, в случае крупных кристаллов меньше, чем у равного весового количества преципитата, потому что последний обладает значительно большей поверхностью; с крупного кристаллического осадка маточный раствор можно полностью отмыть, поместив его в воронку и промывая небольшим количеством холодной воды. Затем кристаллы, независимо от того, что ребра и углы их при этом изменяются, должны быть высушены. Когда кристаллы сушат, оставляя лежать на воздухе, они легко покрываются остатком от высыхания приставшего раствора и делаются вследствие этого тусклыми. Когда хотят получить несколько крупных кристаллов совершенно чистого вещества, лучше всего выделить это вещество сначала в виде преципитата, затем растворить преципитат и дать раствору кристаллизаться при обыкновенной температуре или внести в него кристаллы (см. выше).

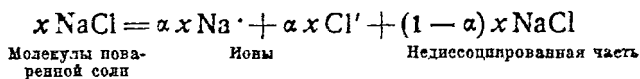
При очистке вещества кристаллизацией поступают обыкновенно следующим образом. Готовят горячий концентрированный или

насыщенный раствор и дают ему медленно охлаждаться. С выпавших кристаллов сливают маточный раствор и переносят кристаллы на фильтрующую пластинку воронки. Если образовался комок кристаллов, его следует предварительно размельчить руками. Маточный раствор смывают небольшим количеством холодной воды (в некоторых случаях можно применить для смывания и другие промышленные жидкости, например, спирт) и делают испытание на чистоту. Если препарат окажется еще не чистым, его снова растворяют, получают раствор, насыщенный при нагревании, и снова дают кристаллизоваться. Таким образом поступают до тех пор, пока кристаллы не будут чисты. После этого выбирают правильно образованные кристаллы, переносят на фильтровальную бумагу и высушивают, пересыпая их по бумаге; более крупные кристаллы вытирают бумагой каждый отдельно. Затем их оставляют лежать до окончательного высушивания между листами фильтровальной бумаги, не прижимая. В тех случаях, когда это возможно, кристаллы промывают сначала достаточным количеством спирта, а затем вытесняют спирт эфиром, который на воздухе испаряется очень быстро. Если форма кристалла имеет большее значение, чем чистота вещества, маточному раствору дают постепенно испаряться или применяют растворы, насыщенные при обыкновенной температуре. При этом надо заботиться о том, чтобы во время испарения температура значительно не изменялась. При работе с густыми жидкостями или маточными растворами часто приходится ускорять кристаллизацию, внося готовый кристалл. Так же рекомендуется поступать и с солями, которые легко образуют пересыщенные растворы.

Рассмотрим теперь несколько подробнее тот случай, *когда в растворе находится несколько солей* (или более общий случай — несколько электролитов), которые химически не реагируют друг с другом. Явление растворения не во всех случаях оказывается таким простым, как мы это принимали до сих пор. Так, например, Pirsch указывает, что 100 вес. ч. воды при 20° растворяют 14,7 вес. ч. KCl и 29,2 вес. ч. NaCl, в то время как по принятому нами ранее положению должны были бы раствориться 34,3 вес. ч. KCl и 35,8 вес. ч. NaCl. Произошло, следовательно, значительное уменьшение растворимости обеих солей, в то время как в других случаях, наоборот, наблюдается увеличение растворимости. Явление можно объяснить следующим образом. Рассмотрим приведенный выше (стр. 16) пример, когда в 100 г воды при 15° были растворены 35,8 г поваренной соли NaCl и 84,2 г чилийской селитры NaNO<sub>3</sub>, т. е. были растворены два вещества, которые не реагируют химически друг с другом. Раствор весил бы в этом случае  $(35,8 + 84,2 + 100) = 220$  г и содержал бы, следовательно,  $16,27\% \text{ NaCl} + 38,27\% \text{ NaNO}_3 = 54,54\%$  растворенного вещества. Но раствор поваренной соли, насыщенный при 15°, содержит 26,36% NaCl, а раствор чилийской селитры, насыщенный при 15°, содержит 45,71% NaNO<sub>3</sub>. Следовательно, произошло уменьшение процентного содержания обоих веществ в растворе. Содержание воды в смешанном растворе составляет только 44,87%, в то время как содержание поваренной соли равно 73,64%, а селитры 54,29%. Очевидно,

чем больше солей растворено в одном и том же количестве воды, тем меньше будет процентное содержание воды, так что мы имеем приближение к нулю, и в заключение процесс растворения заканчивается, когда имеется еще раствор.

Удовлетворительное научное объяснение взаимному влиянию растворенных веществ дала впервые *теория электролитической диссоциации*. Эта теория принимает, что каждый электролит диссоциирован в растворе так, как если бы он был разложен электрическим током, и эта диссоциация тем полнее, чем разбавленнее раствор и чем легче диссоциирует вещество. Легко диссоциируют сильные электролиты, т. е. нейтральные соли и сильные кислоты и основания. Растворитель также оказывает различное действие; наиболее сильная диссоциация происходит в водном растворе. Продуктами диссоциации являются ионы, т. е. атомы или группы атомов, имеющие электрические заряды. Так как из соединения всегда получаются эквивалентные количества положительных и отрицательных ионов, то раствор, как таковой, не имеет обнаруживаемого электрического заряда. Ионы не дают химических реакций, характерных для свободных атомов. Это явление проще всего можно объяснить, рассматривая электричество, как вещество. Единица количества электричества называется электроном; валентность иона определяется количеством электронов, которые атом теряет или присоединяет. Ион реагирует не как атом, но как молекула особого рода. Электрические заряды иона у анионов обозначают знаком  $'$ , а у катионов точками, при чем число тех и других равняется валентности иона. Возьмем в качестве примера раствор поваренной соли. Уравнение диссоциации в растворе будет иметь вид:

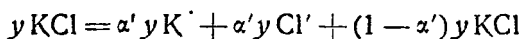


В этом уравнении  $\alpha$  обозначает степень диссоциации, т. е. ионизированную часть растворенных  $x$  молекул поваренной соли. Так как  $\alpha x$  натрий-ионов заряжены положительно и  $\alpha x$  хлор-ионов отрицательно, раствор электронейтрален. Степень диссоциации определяется экспериментально (например, на основании электропроводности раствора). Она увеличивается с разбавлением раствора и в наиболее благоприятном случае может достигнуть значения  $\alpha = 1$ , тогда в нашем уравнении  $(1 - \alpha) x \text{ NaCl}$  будет равно нулю; следовательно, соединение будет диссоциировано нацело. На диссоциацию имеет влияние и температура, но это влияние не так значительно. Все процессы электролитической диссоциации представляют собою обратимые реакции, так что одни факторы благоприятствуют им, а другие направляют их в обратную сторону.

Когда в одном и том же растворе находится несколько электролитов, они не оказывают никакого влияния друг на друга при условии, что они одинаково сильно ионизированы и не имеют общего иона. Вычисления, приведенные выше при объяснении перекристаллизации, оказались бы достаточно точными, например, для разбавленных растворов калийной селитры и поваренной соли. Если же электролиты диссоциированы неодинаково, то взаимное



их влияние на растворимость делается заметным, особенно в том случае, когда они имеют общий ион. В последнем случае всегда происходит понижение диссоциации и уменьшение растворимости. Возьмем, например, вышеприведенный случай: хлористый калий + хлористый натрий; здесь мы имеем общий ион хлор. Для раствора поваренной соли будет иметь силу вышеприведенное уравнение диссоциации. Прибавим теперь твердого хлористого калия. Уравнение диссоциации будет:



В растворе будем иметь уже не  $\alpha x\text{Cl}'$ , но  $\alpha x^{\cdot} + \alpha' y\text{Cl}'$ . Вследствие этого химическое равновесие между диссоциированной и недиссоциированной частью изменится, и сейчас же начнется обратная реакция, которая будет состоять в уменьшении ионов и увеличении недиссоциированной части. Но вместе с этим уменьшится и растворимость. По этой же причине, например, основные свойства аммиака уменьшаются при прибавлении соли аммония: увеличение концентрации  $(\text{NH}_4)^{\cdot}$ -ионов нарушает равновесие, которое снова восстанавливается посредством уменьшения концентрации  $(\text{OH})^{\cdot}$ -ионов. Но вместе с этим основные свойства ослабевают. Или наоборот: если прибавить к какой-нибудь кислоте ее соль, например, поваренную соль к соляной кислоте, кислые свойства уменьшаются, потому что увеличение концентраций ионов  $\text{H}^{\cdot}$  понижает диссоциацию хлористого водорода. Электролит в воде растворяется легче, чем в растворе вещества, имеющего одинаковый с ним ион: увеличение одного вида ионов вызывает новое состояние равновесия, происходит уменьшение диссоциации и вместе с этим уменьшение растворимости вновь введенного электролита. Если же происходит обратное, т. е. если растворимость повышается, причиной этого является химическая реакция, в результате которой часто происходит образование комплексных ионов. Например, цианистая ртуть в растворе цианистого калия растворяется легче, чем в воде; но при этом получается ион  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{\cdot}$ , калийная соль которого растворяется легче, чем  $\text{Hg}(\text{CN})_2$ :  $\text{Hg}(\text{CN})_2 = \text{Hg}^{\cdot} + 2(\text{CN})'$ ;  $2\text{KCN} = 2\text{K}^{\cdot} + 2(\text{CN})'$ ;  $2\text{K}^{\cdot} + \text{Hg}^{\cdot} + 4(\text{CN})' = 2\text{K}^{\cdot} + [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{\cdot}$ .

К числу химических реакций, которые могут вызвать аналогичные изменения растворимости, относятся: гидролиз, образование двойных солей и т. д. Если к раствору двойной соли прибавить одну из двух солей, ее образующих, и дать затем раствору кристаллизоваться, в маточном растворе количество другой соли уменьшится, потому что выпадает нормальная двойная соль. Но если продолжать кристаллизацию из маточного раствора, то в заключение в растворе устанавливается постоянное соотношение между количеством прибавленной соли и количеством другой соли. Этих примеров достаточно, чтобы показать, как несколько солей, находящихся в одном растворе, могут взаимно влиять на растворимость. Это влияние бывает особенно сильным, когда растворенные соли имеют общий ион и сильно диссоциированы (легко растворимы); оно понижается с понижением растворимости соли и совершенно прекращается у неэлектролитов.

В заключение приводим перечень солей, которые могут быть взяты для изучения явления преципитации и образования кристаллов и одновременно с этим даем некоторые указания, могущие быть полезными при работе. Соли эти имеются в таблицах растворимости, приложенных в конце книги; менее пригодные опущены. Данные о растворимости не повторяем, за исключением ненормально растворимых солей, для которых приведен максимум растворимости.

**1. Нормально растворимые соли;** растворимость повышается с повышением температуры.

**3. Натрий азотнокислый**  $\text{NaNO}_3$  (чилийская селитра). Бесцветные прозрачные крупные гексагональные ромбоэдри. Соль несколько гигроскопична. Примеси: сернокислая соль, хлористая, хлорноватокислая, хлорнокислая, кальций, железо, азотистокислая соль, подноватокислая, соль калия.

**13. Натрий пироборнокислый**  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (бура). Бесцветные прозрачные крупные моноклинические призмы. Выветривается на воздухе, на холоду медленно, при повышенной температуре быстрее. При нагревании сильно пучится, при чем собственно плавления не происходит. Примеси: углекислая соль, сернокислая, хлористая, кальций, железо.

**16. Калий хлористый**  $\text{KCl}$ . Образует только мелкие кристаллы, представляющие собою октаэдры правильной системы. Примеси: сернокислая соль, тяжелые металлы, щелочноземельные металлы.

**17. Калий хлорноватокислый**  $\text{KClO}_3$ . Бесцветные прозрачные, почти квадратные, таблицы моноклинической системы, при выпадении из раствора, насыщенного при нагревании, призмуют. Примеси: хлористая соль, азотнокислая, сернокислая, глинозем, мышьяк.

**18. Калий азотнокислый**  $\text{KNO}_3$  (калийная селитра). Бесцветные длинные и тонкие ромбические призмы. Примеси: сернокислая соль, хлористая, хлорноватокислая, азотистокислая, кальций, железо.

**19. Калий сернокислый**  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Бесцветные, почти белые, мелкие ромбические кристаллы, иногда гексагонального вида. Примеси: хлористая соль, кальций, магний, медь, железо.

**22. Аммоний хлористый**  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (вшатырь). Бесцветные, почти белые, перистые кристаллики. Концентрированные растворы не следует нагревать, потому что при нагревании происходит частичное разложение на  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ . Примеси: сернокислая соль, фосфорнокислая, мышьяковокислая, роданистая, тяжелые металлы, щелочноземельные металлы, смолистые вещества, нелетучие вещества.

**23. Аммоний сернокислый**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Бесцветные прозрачные ромбические пирамиды или призмы, иногда игловидные. Если раствор окрашен органическим веществом, его следует прокипятить с порошкообразным углем и затем профильтровать. Концентрированный раствор не следует кипятить (см. 22). Примеси: хлористая соль, азотнокислая, фосфорнокислая, мышьяковокислая, роданистая, тяжелые металлы, нелетучее вещество.

**30. Стронций азотнокислый.** При кристаллизации из горячего раствора выпадает  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , на холоду выделяется  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Безводная соль представляет собою бесцветные прозрачные октаэдры и комбинации куба и октаэдра,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в виде крупных моноклинических кристаллов, которые легко выветриваются. Безводная соль не гигроскопична. Примеси: кальций, барий, магний, щелочные металлы, железо, серноокислая соль, хлористая соль, нерастворимый остаток.

32. *Барий хлористый*  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ромбические бесцветные прозрачные таблицы, которые выветриваются при температуре выше  $30^\circ$ . Примеси: хлористая соль, азотнокислая, хлорноокислая, кальций, стронций, щелочные металлы, тяжелые металлы.

33. *Барий азотнокислый*  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Бесцветные, почти белые, октаэдры правильной системы. Примеси: хлористая соль, щелочные металлы, кальций, стронций, тяжелые металлы.

36. *Горькая соль*  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Моноклинические или ромбические бесцветные прозрачные таблички или призмы (обыкновенно ромбические призмы). Выветривается на воздухе. Примеси: хлористая соль, фосфорноокислая, мышьяковоокислая, железо и другие тяжелые металлы.

39. *Калийные квасцы*  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Крупные бесцветные прозрачные октаэдры, часто искривленные. Почти не выветриваются, но в воздухе, содержащем аммиак, превращаются с поверхности в основную соль и делаются непрозрачными. Начиная с  $60^\circ$  калийные квасцы теряют постепенно кристаллизационную воду, при  $92^\circ$  плавятся в своей кристаллизационной воде. Примеси: те же, которые содержатся в сернокислом калии и алюминии, и еще железо, тяжелые металлы, кремневая кислота.

40. *Аммонийные квасцы*  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллическая форма и свойства те же, что и у соли 39, но кристаллизуется в более мелких кристаллах. Примеси: те же, что и в сернокислом аммонии и калийных квасцах.

45. *Медный купорос*  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Триклинические темносиние прозрачные кристаллы значительной величины. Выветривается на воздухе при обыкновенной температуре медленно, при повышенной температуре быстро, при  $100^\circ$  делается безводным и белым. При преципитации следует сильно и долго охлаждать. Примеси: соли щелочных металлов, железо.

48. *Цинковый купорос*  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Бесцветные прозрачные ромбические столбики. Медленно выветривается на воздухе и легко плавится в кристаллизационной воде. Примеси: хлористая соль, азотнокислая, свободная серная кислота, соль аммония, мышьяк, железо и другие тяжелые металлы.

51. *Свинец азотнокислый*  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . Молочнобелые октаэдры или кубы правильной системы, а также ромбические додекаэдры; из разбавленного, слабо азотнокислого раствора выпадают бесцветные, прозрачные, сильно светопреломляющие кристаллы. Очень чувствителен по отношению к сероводороду. Примеси: хлористая соль, серноокислая соль, медь, цинк, железо, а также серебро.

53. *Калий двуххромовокислый*  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Крупные желтокрасные кристаллы триклинической системы. Примеси: хлористая соль, серноокислая, алюминий, щелочноземельные металлы.

**II. Ненормально растворимые соли.** Растворимость увеличивается с повышением температуры до определенной точки, а затем начинает уменьшаться.

6. *Натрий серноватистокислый*  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Крупные бесцветные прозрачные моноклинические призмь. Наибольшая растворимость при  $60^\circ$ , получается раствор, содержащий 192,3% безводной соли. Плавится при  $45-50^\circ$  в кристаллизационной воде. Выветривается на воздухе. Примеси: углекислая соль, сернокислая, сернистокислая, сернистая, свободные щелочи, кальций.

8. *Глауберова соль*  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Крупные бесцветные прозрачные моноклинические призмь. Наибольшая растворимость при  $34^\circ$ , получается раствор, содержащий 412,2%. Плавится при  $33^\circ$  в кристаллизационной воде. Легко выветривается. Примеси: хлористая соль, мышьяк, кальций, магний, железо и другие тяжелые металлы, нерастворимый остаток.

10. *Сода*  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Крупные бесцветные прозрачные моноклинические кристаллы. Наибольшая растворимость при  $38^\circ$ , получается 1142,2% раствор. При  $35^\circ$  плавится в кристаллизационной воде и легко выветривается на воздухе. При кипячении насыщенного раствора выпадают ромбические кристаллы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Примеси: едкий натр, сернокислая соль, хлористая, кремнекислая, азотнокислая, фосфорнокислая, мышьяк, калий, кальций, магний, тяжелые металлы, нерастворимый остаток.

15. *Натрий фосфорнокислый*  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Бесцветные прозрачные, моноклинические столбики. Наибольшая растворимость при  $35^\circ$ , получается приблизительно 100%-ный раствор. При  $35^\circ$  плавится в кристаллизационной воде. Легко выветривается на воздухе. Примеси: хлористая соль, сернокислая, азотнокислая, углекислая, мышьяк, соль калия, тяжелые металлы.

Кроме выше перечисленных солей для перекристаллизации можно взять целый ряд других. Назовем фосфорнокислую соль  $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , двойные соли, образованные купоросами с сернокислыми щелочами, например, соль М-ра  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и сернокислую двойную соль калия и меди  $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , марганцовый купорос  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и другие. Эти соли не были упомянуты или потому, что они не так просты, как вышеупомянутые соли, или потому, что их растворимость точно не известна; по этой причине они отсутствуют также в таблицах растворимости. Что касается испытаний на чистоту, то укажем известную книгу Мерска: „Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit“, которая, конечно, имеется в каждой лаборатории, и в которой можно найти точные указания, как производить исследование.

## ОСАЖДЕНИЕ, ФИЛЬТРОВАНИЕ, ПРОМЫВАНИЕ

*Преципитацией* называется выделение вещества из раствора физическим способом. Осадок (преципитат) по своему химическому составу одинаков с растворенным веществом, но значительно чище его, так как примеси остаются в растворе. Образование осадка химическим способом называют осаждением; осажденное вещество не находилось предварительно в растворе, но образуется химическим способом посредством прибавления соответствующего реактива. Процесс этот может быть осуществлен только в том случае, когда вещество не растворяется в оставшейся жидкости. Последнее условие имеет место и в случае преципитации, но здесь обратное растворение невозможно по условиям концентрации; преципитация в отличие от осаждения никогда не дает полного выделения вещества.

Промежуточное положение между преципитацией и осаждением занимают те случаи, когда выпадение происходит вследствие прибавления веществ, понижающих или повышающих растворяющую силу растворителя. При каждой химической реакции, которая должна протекать в определенном направлении до конца, реактив должен быть взят в избытке; следовательно, для осаждения надо брать большее количество реактива, чем это следует по расчету. Насколько велик должен быть избыток, зависит от химического свойства осадка. Например, когда реактив может реагировать с осажденным веществом, его никогда не следует применять в заметном избытке, если хотят получить осадок желаемой степени чистоты и наибольшую полноту осаждения. В каждом отдельном случае следует убедиться в полноте осаждения, для чего отфильтровывают небольшую пробу и испытывают фильтрат тем же самым реактивом. Если выделение осадка продолжается, это указывает на то, что было прибавлено слишком мало реактива. Если осадка не получается и в то же время в фильтрате содержится прибавляемый реактив, это указывает на то, что его было взято слишком много.

Осадки, полученные при нагревании, обыкновенно бывают более плотны и лучше фильтруются, чем осадки, полученные при обыкновенной температуре; по этой причине следует осаждать при нагревании или даже при кипячении. При нагревании осадок свертывается (например, хлористое серебро), перестает быть коллоидно-слизистым (гидраты окисей железа, хрома, алюминия), делается крупнозернистым и кристаллическим (серноокислый барий). Этих же результатов можно достигнуть, предоставляя осадку выделяться

постепенно в течение долгого времени при обыкновенной температуре или при слабом нагревании (например, углекислый кальций, осажденный на холоду, представляет собою аморфный осадок, при стоянии он делается кристаллическим и только тогда оседает быстро на дно). Но надо помнить, что при нагревании растворимость некоторых осадков увеличивается (например, хлористый свинец), или же они изменяются химически (синий  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  переходит в бурую  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), а иногда такое изменение происходит и при долгом лежании осадка под жидкостью.

*Осадок должен быть отфильтрован.* Быстро осаждающиеся (особенно кристаллические осадки) легко отфильтровываются и большей частью легко промываются. Когда осадок состоит из чрезвычайно мелких частиц, он часто проходит через фильтр и фильтрат получается мутным; следовательно, нужно предпочесть более крупные осадки, особенно крупнокристаллические. Слизистые осадки, имеющие в большинстве случаев большой объем, фильтруются медленно, легко забивают поры фильтра и трудно промываются. Коллоидные осадки (гидрогели) часто совсем не отфильтровываются или образуют при промывании коллоидный раствор (превращаются в гидрозоль) и проходят в этом случае через фильтр в виде мутной жидкости. Часто это явление происходит при окончании промывания, когда посторонние вещества, которые препятствовали образованию коллоидных растворов, уже отсутствуют. С этого момента следует прекратить промывание чистой водой и часто приходится прибавлять к промывной воде такие вещества, которые препятствуют образованию гидрозолей.

Здесь мы дадим некоторые сведения о *коллоидах и коллоидных растворах*. Истинный раствор является совершенно однородным и даже при помощи самых тонких вспомогательных приборов нельзя заметить, что он состоит по меньшей мере из двух видов молекул—молекул растворенного вещества и молекул растворителя. Причиной является то обстоятельство, что обе составные части раствора находятся в молекулярном состоянии; молекулы ускользают от чувственного восприятия. Но при известных условиях могут образоваться более крупные агрегаты молекул. Если они достаточно велики и тяжелы, начинается осаждение (как при преципитации) и вместе с этим вещество, в начале бывшее в растворе, делается видимым. Из раствора выделяется смесь в порядке увеличения удельного веса: получается осадок. Гомогенный раствор с одной стороны, а с другой гетерогенная смесь из маточного раствора и осадка представляют собой крайние пределы возможного. Внутри этих пределов может быть состояние, называемое коллоидным раствором: скопления молекул нерастворенного вещества еще достаточно малы и могут быть во взвешенном состоянии, и в то же время они еще настолько малы, что невидимы. Но раствор часто опалесцирует, например, в проходящем свете он является почти прозрачным, а в отраженном немного мутным, и при помощи специальных вспомогательных приборов (ультрамикроскоп) можно наблюдать отдельные взвешенные частички. Следовательно, коллоидный раствор представляет собою систему гетерогенную.

Термин *коллоид* был введен в 1862 г. Грэмом (Graham) и происходит от греческого слова  $\eta\ \chi\omicron\lambda\lambda\alpha$ —клей, потому что клей с водой при повышенной температуре образует типичный коллоидный раствор. Если коллоидный раствор перенести в диализатор (цилиндр, открытый с обоих концов, нижний конец которого затянут свиным пузырем или пергаментной бумагой и опущен в сосуд с водой), то вода легко проходит через перегородку, коллоид же проходить через нее не может. Если взять раствор поваренной соли, через перегородку будет диффундировать и соль. Грэм называл все вещества, которые ведут себя как кристаллическая поваренная соль, — кристаллоидами. Таким образом, кристаллоиды и коллоиды можно разделить при помощи диализа; через обыкновенный фильтр проходят растворы обоих видов веществ. Поры, так называемой, полупроницаемой перегородки настолько малы, что через них проходят кристаллоид, находящийся в растворителе в виде свободных молекул, и не проходят более крупные скопления молекул коллоида.

Вообще же говоря, можно принять, что все вещества могут быть получены в виде коллоидного раствора, если имеются необходимые для этого внешние условия. Но существует целый ряд веществ, которые особенно легко переходят в коллоидное состояние, и именно с ними приходится иметь дело на практике при приготовлении препаратов, при анализе и т. д. Такими веществами являются прежде всего соединения с очень большим молекулярным весом, например, белок; затем вещества слизистого состояния, как, например, осадки многих гидратов окисей (гидраты окисей железа, алюминия), некоторые сернистые соли (трехсернистый мышьяк, сернистое олово, сернистые кобальт и никкель); некоторые растворы солей в действительности являются коллоидными растворами гидрата окисла соответствующего металла (например, раствор средней соли азотнокислого и сернокислого железа). Как общее правило—все коллоиды аморфны.—Прибавляя к коллоидному раствору определенные вещества, его можно сделать более устойчивым или, наоборот, вызвать осаждение коллоида. Как общее правило—коллоидные растворы делают более устойчивыми, когда увеличивают их вязкость, например, прибавляют глицерин, сахар или клей. Подобные вещества называют защитными коллоидами. Свертывание коллоидного раствора можно вызвать разными способами, часто уже посредством нагревания раствора; свертывание происходит также при пропускании электрического тока, при чем в этом случае коллоид направляется в большинстве случаев к аноду, потому что, как правило, он бывает заряжен электроотрицательно (исключение: гидраты окислов железа и алюминия электроположительны). В большинстве же случаев применяется прибавление электролита. Если в водный раствор  $As_2O_3$  пропустить  $H_2S$ , получается желтый коллоидный раствор  $As_2S_3$ ; при прибавлении к этому раствору соляной кислоты, выпадает хлопьевидный осадок  $As_2S_3$ . Выпадает коллоид из своего раствора обыкновенно в виде хлопьев. В общем случае электролиты, образующие многовалентные положительные ионы, действуют сильнее, чем электролиты, дающие одновалентный катион. Вместо кислот часто выгодно применять соли. Положительный ион нейтрализует свой заряд отрицательным зарядом коллоида,



вследствие чего последний выпадает в виде хлопьевидного осадка. По этой же причине положительные коллоиды действуют свертывающе на отрицательные и наоборот. Возможно, что здесь играют роль также и адсорбционные явления. Свернувшиеся коллоиды называют гелями (от слова желатина—gelatine). Гели, снова легко переходящие в коллоидный раствор, называют гидрозолями, а раствор их называют золем (от слова *solvere*—растворять). Если же они более не растворяются, их называют гидрогелями. При осаждении стараются получить коллоид в виде гидрогеля, но не гидрозоля.

По Ван Беммелену (Van Bemmelen, 1899), *твердые коллоиды* обыкновенно имеют структуру пчелиных сот; в пустых пространствах включены вода и другие посторонние вещества, они прочно адсорбированы и трудно отмываются. При высушивании (так называемом „старении“) коллоиды сморщиваются и постепенно переходят в легкий, хорошо промываемый порошок, если они не представляют собою отчасти гидрозолей. Поэтому иногда бывает выгодно коллоидные осадки сначала высушить, размельчить и только тогда промывать.

Что касается *промывания осадка*, то сначала следует установить, что должно быть отмыто. Это может быть, во-первых, жидкость, находящаяся над осадком, поры которого она заполняет; она содержит первоначальный растворитель, избыток прибавленного реагента и растворимые побочные продукты реакции. Эта часть промывания в большинстве случаев заканчивается легко и быстро. Во-вторых, могут быть вещества, прочно удерживаемые осадком посредством адсорбции и часто очень трудно отмываемые. Так бывает в случае осадка, имеющего слизистые свойства, и при наличии щелочной реакции адсорбированного вещества. Если на основании проведенной реакции нельзя непосредственно решить, какое вещество адсорбировано, это устанавливают посредством специального исследования и затем промывают до тех пор, пока соответствующие примеси уже нельзя будет больше открыть ни в фильтрате, ни в осадке. Само промывание может быть произведено двумя способами: или посредством декантации с последующим фильтрованием, или на фильтре после предварительного произведенного фильтрования. При аналитических работах обыкновенно пользуются первым способом, при препаративных—вторым. Фильтровать можно или через гладкий фильтр, или через складчатый, при чем можно работать при уменьшенном давлении или при атмосферном.

*Фильтрование* можно некоторым образом уподобить отсеиванию растворившихся частиц из жидкости. В качестве фильтра пользуются пористым веществом, поры которого соответствуют отверстиям сита. Но имеется и существенное различие между отсеиванием и фильтрованием, так как фильтр смачивается и пропитывается жидкостью, чего не происходит в случае сита. По этой причине фильтр всегда удерживает некоторое количество жидкости, которое должно быть вытеснено водою, в том случае когда фильтрат надо получить без потери для дальнейшей работы, как это имеет место при аналитических разделениях. В качестве фильтрую-

щего вещества применяют бумагу, полотно, асбест, стеклянную вату и т. д. Чтобы сделать правильный выбор фильтрующего вещества, надо иметь в виду два обстоятельства, а именно: 1) фильтрующее действие вещества и 2) его химическую устойчивость по отношению к наливаемой жидкости. Фильтрующее вещество, дающее мутный фильтрат, конечно, является непригодным. Затем нельзя фильтровать через бумагу сильно щелочные или сильно кислые жидкости, аммиачные растворы солей меди и т. д., а сильные щелочи и плавиковую кислоту нельзя фильтровать через стеклянную вату или асбест, так как происходит химическая реакция, вследствие которой или разъедается фильтр, или фильтрат проходит химически измененным.

*Скорость фильтрации* зависит от величины пор фильтра, от давления и температуры, а также и от свойств фильтруемой жидкости. При одинаковой величине пор плотная бумага фильтрует скорее тонкой. Но чем быстрее фильтрует фильтр, тем легче дает он мутный фильтрат. Фильтры для очень тонких осадков (например, для сернокислого бария) должны иметь мелкие поры, и фильтрация должна протекать медленно. Но такие фильтры очень легко закупориваются, так что слизистые осадки в большинстве случаев промывать на них нельзя, потому что эти осадки образуют на фильтре плотный слой. Плотные фильтры получают, действуя  $\text{HNO}_3$  на фильтровальную бумагу. Они фильтруют довольно быстро и трудно разрываются (я во влажном состоянии). Благодаря этому такие фильтры после того, как с них будет смыт осадок, можно снова употреблять; этими фильтрами рекомендуется пользоваться также при фильтрации химически действующих жидкостей (щелочей, кислот). Изменений давления при фильтрации можно достигнуть, или наливая больший слой жидкости в фильтр, или уменьшая давление под фильтром. Во многих случаях пользуются этим последним способом. При аналитических фильтрациях часто бывает достаточно прикреплять к трубке воронки трубку Пикара (Picard) с кусочком каучуковой трубки. Трубка Пикара представляет собою стеклянную трубку 20 см длины и 3 мм ширины с петлей; эта последняя должна предохранять струю жидкости от разрыва. Гидростатическое давление зависит от высоты столба жидкости, но не от диаметра трубки; трение жидкости, движущейся в трубке, обратно пропорционально четвертой степени диаметра; опыт показывает, что лучше всего работать с трубкой шириной 3 мм. Конечно, действие трубки можно усилить, увеличивая ее длину; но в этом случае, не говоря уже о том, что прибор делается неудобным для работы, можно опасаться, что при слишком большой высоте водяного столба фильтр может прорваться. Во время препаративных работ вместо трубки Пикара применяют фильтрацию с отсасыванием при помощи воздушного насоса. Обыкновенно пользуются водяным насосом, устройство которого здесь описывать подробно не будем. Насос должен быть легко регулируем, чтобы можно было работать, начиная с самого малого давления и доходя до 600 мм ртутн. Фильтр при таком фильтрации должен быть несколько иным, чем при обычном фильтрации, потому что мокрая фильтровальная бумага не может растягиваться с увеличе-

нием давления. Острие фильтра следует укрепить, для чего снизу в воронку подкладывают маленький льняной фильтр или конус из платиновой фольги. При фильтровании с отсасыванием применяется гладкий фильтр, который возможно плотно прижимают к стенкам воронки. При работе с большими осадками или преципитатами в воронку часто вставляют стеклянную или фарфоровую пластинку в виде сита, край которой должен быть отшлифован таким образом, чтобы он плотно прилегал к воронке. На эту пластинку помещают фильтрующий слой: два кружка из фильтровальной бумаги, предварительно смоченные, края которых должны быть прижаты к воронке, или слой асбеста, стеклянной ваты и т. д. В тех случаях, когда приходится отсасывать большие количества вещества, которые не образуют достаточно плотного осадка, рекомендуется фильтровать через воронку Бюхнера: эта воронка представляет собою цилиндрический фарфоровый сосуд, имеющий дно в виде фарфорового сита, с коротким конусом внизу и трубкой. Работают с ней так же, как с воронкой, имеющей ситовидную пластинку, но поверхность сита значительно больше, а поэтому в единицу времени отсасывается значительно большее количество жидкости. Во всех случаях воронку вставляют герметически при помощи пробки в склянку для фильтрования из толстостенного стекла; на горле склянки имеется боковая трубка, которую соединяют с каучуковой трубкой воздушного насоса. Отсасывание начинают только после прекращения стекания свободно проходящей жидкости и усиливают отсасывание лишь настолько, чтобы все время происходило достаточное стекание. С повышением температуры скорость фильтрования увеличивается. Нагревание уменьшает плотность; молекулы делаются более подвижными и, следовательно, легче проходят через поры фильтра. Вода, нагретая до 100°, фильтруется, например, более чем в шесть раз скорее по сравнению с холодной водой. Наконец, очень большое значение имеют свойства фильтруемой жидкости. Чем больше плотность жидкости, тем медленнее, конечно, она фильтруется: спирт фильтруется быстрее, чем вода, вода быстрее, чем масло и т. д.

Выше уже было указано, что *фильтры* бывают *гладкие* и *складчатые*. Гладкий фильтр складывают из кружка бумаги, так что получается открытый конус с острым углом в 60°. Стеклянная воронка должна, следовательно, также иметь угол в 60°. Сухой фильтр помещают в воронку, смачивают его из промывной склянки и затем плотно прикладывают к стенкам воронки, так чтобы между ним и стеклом не было ни одного пузырька воздуха. Свободно лежащий фильтр фильтрует медленно, а, кроме того, легко прорывается. Обыкновенный гладкий фильтр имеет в одной половине тройной слой бумаги, а в другой одиночный. Очень важно, чтобы фильтр лежал в воронке совершенно плотно, что возможно только в воронке с углом в 60°. Трубка воронки должна быть такова, чтобы во время фильтрования она оставалась наполненной жидкостью, так как иначе (как и в трубке Пикара) получается слабое отсасывающее действие. Лучше всего, чтобы трубка воронки была цилиндрической—2,5—3 мм ширины и 10—12 см длины (Mach u. Lederle, Chem. Ztg. 41, 1917, стр. 521). Если фильтр не при-

легает плотно к воронке, то между ним и воронкой образуются пузыри воздуха; они всасываются в трубку воронки и вызывают здесь разрыв струи жидкости. Особенно легко получаются пузырьки в том месте, где тройной слой фильтра соприкасается с простым. Чтобы сделать складчатый фильтр, сгибают не два раза, но, как правило, 18 раз. Получаются 34 входящих и выходящих поверхностей, имеющих форму треугольника, и образуется 17 ребер, обращенных к стеклу. Фильтр везде имеет только один слой бумаги. Соответственно этому, фильтрующая способность его значительно больше, чем у гладкого фильтра, и фильтрование происходит гораздо быстрее. Но фильтрат легче проходит мутным, а промывание на таком фильтре невозможно, потому что промывная жидкость сейчас же начинает стекать по направлению наименьшего сопротивления и не проходит через осадок. Кроме того, отфильтрованный осадок можно перенести с фильтра только с большими потерями. Поэтому складчатый фильтр применяют только в тех случаях, когда надо отфильтровать крупно-зернистые осадки или механические примеси, с которыми дальше работать не будут. Отсасывать при работе со складчатым фильтром, конечно, нельзя; складчатый фильтр можно предохранить от разрыва, особенно когда он имеет большую величину, вкладывая, например, в большую воронку воронку меньшего размера для защиты острия фильтра. Можно применить и ребристую воронку достаточной величины, в которую помещают гладкий фильтр.

Перейдем к *методике промывания*. Если количество осадка невелико и он имеется в форме, удобной для промывания, ему дают осесть, фильтруют сначала прозрачный раствор, а затем переносят осадок полностью на фильтр. Здесь его смывают, после того как стечет жидкость с верхнего края фильтра вниз, и затем начинают собственно промывание, при чем, если это является целесообразным, применяют горячую воду. Промывной воды наливают такое количество, чтобы она покрыла весь осадок, и затем дают стечь. Так поступают до тех пор, пока испытание промывной воды и осадка покажет, что они отмываемых примесей более не содержат.

При этом надо иметь в виду, что часто фильтрат не дает реакции на присутствие примеси, в то время как осадок еще содержит следы ее. Как общее правило, промывание лучше всего вести таким образом, что приливают многократно возможно небольшие количества воды и дают ей стечь полностью. По этой причине следует по возможности уменьшить объем осадка, смывая его вниз к острию фильтра. При работе с большими осадками можно применять этот же способ, для чего осадок распределяют на несколько небольших фильтров. Но так как при снятии осадка с фильтра всегда теряются небольшие количества, вследствие прилипания к бумаге, расплывания и т. д., при этом способе работы получаются большие потери, чем если бы весь осадок находился на одном фильтре. Особенных предосторожностей требует промывание коллоидных осадков, которые, как было уже упомянуто, легко забивают поры фильтра, трудно отсасываются, легко дают мутный фильтрат и т. д. Для того, чтобы поры фильтра были возможно долго свободны, осадок, не давая ему предварительно осесть, переносят с большим

количеством жидкости на фильтр и все всемя доливают жидкость, прежде, чем раствор стечет с фильтра. Промывают в тех случаях, где это целесообразно, горячей водой. При работе со слизистыми осадками не всегда бывает целесообразно смывание осадка с краев фильтра к его острию, потому что при этом может произойти забивание пор фильтра. Если вначале фильтрат стекал совершенно прозрачным, а затем внезапно делается мутным, то это часто является показателем того, что промывание закончено (см. выше стр. 28).

Некоторые примеси при обычном промывании водой на фильтре не удается удалить полностью. Это особенно касается щелочей и веществ, имеющих щелочную реакцию, так как они адсорбируются чрезвычайно прочно. Укажем еще, что сернокислые соли отмываются труднее, чем азотнокислые. Гидрат окиси железа, осажденный из сернокислой соли, промывается с трудом, в то время как гидрат, полученный из азотнокислой соли, промывается довольно легко. В этом случае надо предпочесть кипячение с водой и декантацию. Иногда рекомендуется промывать не водой, а другими промывными жидкостями, например, спиртом, разбавленными кислотами и т. д. Наконец, цели можно достигнуть и таким образом, что осадок, содержащий примеси, сначала высушивают, размельчают, кипятят с водой, а затем снова фильтруют и промывают. В некоторых случаях рекомендуется применять не чистую воду, а воду, содержащую определенные вещества, например, при промывании гидратов окислов, осажденных аммиаком, берут воду, в которой прибавлено немного аммиака.

Промывание посредством *декантации* применяется главным образом в тех случаях, когда требуется очистить большие количества осадка, следовательно, при препаративной работе. Сначала работают в чашках, в которых дают осадку осесть, после чего сливают прозрачную жидкость. Кипятят осадок с водой, дают отстояться, снова сливают и повторяют эту операцию (по латыни *decantare*—часто повторять) до тех пор, пока в сливаемой жидкости будут находиться самое большее только следы отмываемого вещества. После этого переносят осадок на гладкий фильтр или на пластинку для отсасывания и заканчивают здесь промывание. В тех случаях, когда осадок при кипячении с водой изменяется или осаждается лишь очень медленно, лучше работать с высокими и не слишком широкими цилиндрами. Повторно взбалтывают осадок в цилиндре с большим количеством воды (холодной или горячей) и затем дают ему осесть, что может продолжаться несколько дней. Прозрачную жидкость отделяют сифоном или сливают, не взмучивая осадка. Следовательно, при декантировании работают не с возможно малыми, но с избыточными количествами воды. Поэтому вначале берут чистую водопроводную воду и только в конце—дистиллированную. В тех случаях, когда осадок может быть промыт на фильтре и когда можно употребить неограниченно большое количество воды, часто применяют промывание, идущее само по себе и непрерывно. При этом пользуются или непрерывной струей воды, текущей с требуемой скоростью, или склянкой Мариотта, величина которой определяется временем, в течение которого промывание должно

быть закончено. Сущность этого способа промывания заключается в том, что над осадком поддерживают постоянный уровень жидкости. Над фильтром можно установить большую склянку, наполненную водой, с краном для выливания, наполнить фильтр почти до краев промывной водой и установить кран склянки таким образом, чтобы в воронку притекало по каплям столько же воды, сколько будет ее вытекать из воронки. Но регулирование вытекания может быть затруднительным, потому что скорость вытекания жидкости из фильтра во время работы может измениться (забивание пор или образование трещин). Поэтому лучше пользоваться такими установками, при помощи которых вода будет притекать не все время, но только при понижении уровня жидкости в воронке, и притекать будет всегда такое количество воды, чтобы установилось первоначальное положение. Сильные толчки притекающей воды могут вызвать частичное взмучивание поверхностного слоя осадка, чего по возможности следует избегать. Специальная склянка (Sturzflasche) для этой цели представляет в простейшей ее форме склянку, наполненную доверху водой: ее закрывают рукой или стеклянной пластинкой и опускают отверстием вниз в фильтр ниже поверхности жидкости, после чего отверстие открывают. До тех пор, пока отверстие склянки остается под водой, вода из нее не вытекает; но как только уровень жидкости в фильтре опустится настолько, что отверстие склянки уже не будет больше погружено в воду, в склянку проходит воздух, и вода из нее вытекает в фильтр до тех пор, пока отверстие окажется снова под водой. Сильные толчки жидкости неизбежны, почему отверстие склянки часто закрывают пробкой, через которую проходит широкая стеклянная трубка, отогнутая под прямым углом в сторону. Конец этой стеклянной трубки опускают ниже уровня жидкости в фильтр так, чтобы толчок, происходящий при вылинии воды, был направлен на стенку воронки, что не так сильно отражается на поверхности осадка. Но, конечно, надо отдать предпочтение склянке Мариотта. Горло большой склянки с тубусом немного выше дна закрывают герметично пробкой со стеклянной трубкой, доходящей почти до дна склянки, а тубус закрывают пробкой со стеклянной трубкой того же диаметра. Эта трубка должна быть изогнута сначала под прямым углом вниз, а затем полукругло вверх с коротким коленом. Склянку, наполненную водой, устанавливают таким образом, чтобы верхний конец короткого колена находился немного ниже поверхности жидкости в фильтре. Стеклянную трубку, проходящую через горло склянки, поднимают в пробке на высоту, необходимую для правильного притока воды и для поддержания постоянного уровня в фильтре. Давление, под которым вытекает вода из склянки в фильтр, соответствует высоте столба воды между нижним концом трубки, проходящей через горло склянки и трубкой отводной, и может быть хорошо регулируемо. По мере того, как вода вытекает из склянки, в склянку проходит воздух через трубку, вставленную в горло склянки. Вместо описанной склянки можно применить двугорлую склянку без нижнего тубуса. В этом случае через одно горло проходит трубка, подводящая воздух, а через другое — отводная трубка, доходящая почти до дна склянки; она является

сифоном. Надо заметить, что применение большого количества воды при промывании декантацией и при постоянном промывании не равнозначно.

Особенно затруднительным является *фильтрование вещества, которое изменяется на воздухе*, особенно, если на это требуется много времени или, как это бывает при отсасывании, если притекает большое количество воздуха. Фильтровать можно разными способами, но работа всегда бывает кропотлива и требует большого внимания и умения. Одним из способов является фильтрование без притока воздуха. Берут склянку для фильтрования с воронкой, к краю которой пришлифована крышка с тубусом. Тубус закрывают герметично пробкой со стеклянной трубкой, которую соединяют при помощи каучуковой трубочки с боковой трубкой склянки для отсасывания. В воронку вставляют гладкий фильтр, наливают фильтруемую жидкость и сейчас же закрывают крышкой, смазанной по шлифу салом. Происходит фильтрование без доступа воздуха. Конечно, для приливания нового количества жидкости приходится открывать крышку на короткое время, так что приток воздуха не является совершенно исключенным, а только ограниченным. Можно также фильтровать в индифферентной атмосфере. Для этой цели применяется главным образом углекислый газ, прибор же может быть устроен различно. Проще всего работать со склянкой для отсасывания, которую наполняют углекислым газом. В воронку помещают влажный фильтр, направляют на край фильтра медленный ток углекислого газа и фильтруют как обычно. Углекислый газ с большим уд. весом вытесняет воздух, сам же диффундирует в воздух очень медленно и все время возобновляется. При промывании легко окисляющихся осадков рекомендуется применять только прокипяченную воду. В некоторых случаях употребляют воду, насыщенную углекислым газом, не содержащую воздуха. При промывании посредством декантации работают с хорошо закрывающимися и достаточно большими склянками, в которые переносят осадок, или в которых происходит охлаждение. В склянку наливают воду, не содержащую воздуха, а в некоторых случаях насыщенную углекислым газом, закрывают пробкой, забалтывают и дают отстояться. Прозрачную жидкость сливают сифоном, в некоторых случаях в склянку пропускают углекислый газ или другой индифферентный газ.

Что касается *высушивания осадка*, то прежде всего надо определить, изменяется ли осадок при нагревании или нет. Если осадок при нагревании не изменяется, его переносят после полного стекания жидкости (а еще лучше после отсасывания) с воронкой и фильтром в паровой сушильный шкаф или в воздушную баню, соответствующим образом нагреваемую. Через определенное время, которое зависит от содержания воды в осадке и от количества осадка, без заметных потерь можно перенести влажное еще вещество в чашку и сушить до конца. Частое разбивание крупных кусков стеклянной палочкой, которую оставляют лежать в чашке, ускоряет высушивание. Осадки, изменяющиеся при нагревании, сушат на воздухе при обыкновенной температуре; при этом можно пользоваться эксикатором, в котором, в зависимости от высушиваемого

вещества, находится серная кислота, хлористый кальций или негашеная известь. Еще быстрее происходит высушивание, если эксикатор одновременно эвакуировать. Иногда такие осадки можно отжать между листами фильтровальной бумаги и затем оставить сохнуть на воздухе в пакете под грузом. Но этот способ имеет ту невыгоду, что происходит большая потеря вещества вследствие прилипания сухого вещества к бумаге. При высушивании осадков, изменяющихся на воздухе или искусственно сокращают время высушивания, или сушат их в безвоздушном пространстве или в токе индифферентного газа. Время высушивания осадка часто можно сократить, промывая осадок безводным спиртом; затем спирт вытесняют эфиром и, наконец, быстро испаряют последний, рассыпая вещество на фильтровальной бумаге. Конечно, этот способ является дорогим стоящим и применим только для небольших количеств кристаллических осадков. Процесс высушивания в эвакуированном эксикаторе пояснений не требует. Высушивание в токе индифферентного газа производят, помещая осадок в трубку (например, в фарфоровой лодочке) и пропускают затем через него ток газа, в некоторых случаях одновременно нагревая и затем повторно взвешивая трубку со всем ее содержимым для установления окончания выделения воды. Вообще говоря, этим способом можно сушить только небольшие осадки. Высушенное вещество, прежде чем оно будет убрано в склянку, должно быть размельчено. Если вещество изменяется на воздухе, баночку наполняют индифферентным газом, кладут в нее препарат и затем сейчас же закрывают ее герметично. Подобным же образом поступают с гигроскопичным или выветривающимся веществом. Если пробка закрывает баночку не совсем герметично, ее заливают парафином.

*Потери при приготовлении препаратов* возрастают при неумелой и небрежной работе. Но даже при самой тщательной работе нельзя исключить полностью некоторые причины, вызывающие потери. Не существует веществ совершенно нерастворимых; следовательно, в фильтрат переходит тем большее количество осадка, чем больше жидкости приходит в соприкосновение с ним. Отсюда следует, что нельзя промывать больше, чем это требуется для получения чистого вещества. Затем, нельзя избежать чисто механических потерь. Небольшие количества вещества прилипают к сосудам, с которыми осадок приходит в соприкосновение, к фильтру, к бумаге, служившей для отжимания и т. д.; небольшая часть вещества теряется при размельчении высушенного препарата, при переливании, при наполнении. Наконец, небольшие количества, не определяемые посредством взвешивания, берутся для испытания осадка на чистоту, при чем препарат берется во влажном состоянии. Потери при приготовлении разных препаратов бывают неодинаковы и они тем заметнее, чем с меньшими количествами работают. С другой стороны именно при работе с небольшими количествами можно получить часто почти количественные выходы, если работать, применяя правила предосторожности, принятые в количественном анализе; но в большинстве случаев при препаративных работах они являются кропотливыми. При получении дорого стоящих препаратов, например, таких, в состав которых



входят благородные металлы или редкие элементы, следует по возможности применять методы количественной работы, чтобы потери были возможно малы.

**Заключение.** При приготовлении неорганических препаратов бывают необходимы еще другие вспомогательные операции, как то: высушивание, прокаливание, плавление, выделение газа, дистилляция и т. д. Предполагается, что необходимые объяснения относительно этих видов работы были даны преподавателем неорганической химии, и изложение их здесь является излишним. Но при описании отдельных препаратов, где окажется необходимо, будут сделаны указания и относительно этих методов работы и относительно соответствующих приборов.

---

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ

На следующих страницах описаны способы получения приблизительно 230 неорганических препаратов. Расположены препараты по элементам; сначала рассматриваются соединения металлоидов, затем легких и тяжелых металлов. При описании важнейших кислот из практических соображений описывается в большинстве случаев и некоторое число их солей, что указывается при соответствующих металлах. При всех вычислениях брались атомные веса, принятые на 1933 год. Названия соединений по Штоку (Stock), которые не являются еще общепринятыми, заключены в прямоугольные скобки и поставлены сейчас же после обычных (см. Zeitschr. f. angew. Chemie 32, 1919, 1 стр. 373). Следующие за тем буквы и числа (напр. А III) указывают степень трудности получения соответствующего препарата и химический характер работы; кроме того, следует смотреть таблицы, данные в пятой главе. Буква А обозначает легкое получение, В—менее легкое и С—трудное.

При описании отдельных препаративных работ автор пользовался главным образом следующими пособиями:

Gmelin-Kraut. Handbuch der anorganischen Chemie, 7 Auflage.

Vanino. Handbuch der präparativen Chemie, I Band. Anorganischer Teil.

Deutsches Arzneibuch, 5 Aufl.

Blochmann. Anleitung zur Darstellung chemischer anorganischer Präparate.

Erdmann. Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate.

Rüst. Anleitung zur Darstellung anorganischer Präparate.

В тех случаях, когда автор пользовался другими источниками, особенно научными журналами, эти последние указаны отдельно. Только очень редко указывается метод, который не был предварительно тщательно испытан на его практическую применимость.

Некоторые опыты совершенно новы и явились результатами работ самого автора; в некоторых случаях указаны методы работы, отличные от обычных; как показал опыт, они являются более целесообразными. Насколько было возможно, при описании препаративной работы дается выход именно в большинстве случаев—в процентах теоретического выхода (вычисленного по уравнению).

---

## ПРЕПАРАТЫ

### Водород и галоиды

1. Получение и очистка водорода. (А III, XI). Для получения водорода применяется цинк и разбавленная соляная или серная кислота. Применение последней (1:8) является более выгодным, так как она нелетуча и, кроме того, получается ценный побочный продукт (цинковый купорос). При работе обычно пользуются аппаратом Киппа. Но когда хотят получить по возможности количественный выход цинкового купороса, берут обыкновенную колбу с воронкой и газоотводной трубкой.

Если для реакции применяют очень чистый цинк, выделение водорода происходит медленно. Для того, чтобы реакцию ускорить, прибавляют лабораторный раствор сернистого кобальта (от нескольких капель до 2 см<sup>3</sup>). Кобальт выделяется на цинке в виде черного налета и образует с ним и с раствором гальваническую цепь, вследствие чего выделение водорода усиливается.

Выделяющийся газ никогда не бывает совершенно чист и обладает неприятным запахом. В нем могут быть следующие примеси: 1) пары воды, 2) углеводороды (вследствие содержания в цинке углерода), 3) мышьяковистый водород, 4) фосфористый водород (если цинк содержит Р или As, последний часто находится в кислоте), 5) сероводород (главным образом из серы, находящейся в цинке), 6) сернистый газ (из кислот), 7) окислы азота, если кислота содержала азотную кислоту, 8) окись углерода и углекислый газ (включения в цинке), 9) следы воздуха. Для очистки водорода рекомендуются следующие способы.—1. Газ пропускают через промывную склянку с вишнево-красным водным или спиртовым раствором марганцовокислого калия, при чем водородистые соединения As, Р и S, сернистый газ и окислы азота окисляются в нелетучие соединения. Если присутствуют углеводороды и окислы азота, рекомендуется брать щелочный раствор, в котором остается и  $\text{CO}_2$ . Не удаляется только воздух. Очищенный газ сушат, пропуская его через промывную склянку санглийской серной кислотой.—2. Газ пропускают через промывную склянку с хромовой кислотой ( $100 \text{ г K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 50 \text{ г конц. H}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ л воды}$ ); затем через склянку с  $\text{KOH}$  и, наконец, через склянку для высушивания. Химические процессы происходят те же, что и в случае 1.—3. Берется промывная склянка с раствором йода в  $\text{KJ}$  ( $12,7 \text{ г йода} + 25 \text{ г KJ} + \text{столько воды, чтобы объем раствора} = 900 \text{ см}^3$ ); вторая склянка со щелочным раствором серноватистокислого натрия [ $24,8 \text{ г (Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}) + 8 \text{ г NaOH} + \text{столько воды, чтобы объем раствора} = 1 \text{ л}$ , наконец, склянка для высушивания (Winkler, Zeitschr. f. angew. Chemie 1918, стр. 64). Йод

в присутствии воды окисляет все посторонние вещества ( $\text{H}_2\text{S}$  до  $\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ ), исключая углеводороды. Щелочной раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  связывает  $\text{CO}_2$  и удерживает пары иода. С водородом выделяются только углеводороды и воздух.—4. Для некоторых специальных целей водород пропускают над металлической, раскаленной докрасна медью, чтобы удалить следы кислорода воздуха; азот остается.—5. Вместо того, чтобы сушить серной кислотой, лучше пропустить водород через зерненный  $\text{CaCl}_2$  или через  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Затем газ фильтруют, пропуская его через U-образную трубку с ватой. Обыкновенно достаточно бывает очистить по способу 1.

2. Насыщение хлором литра воды при  $15^\circ$  (приготовление хлорной воды) (А III). Обычное получение хлора основано на окислении соляной кислоты двуокисью марганца  $\text{MnO}_2$  (пирролюзит) при умеренном нагревании:  $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ . Литровую колбу наполняют осторожно почти до ее половины пирролюзитом, который берут в виде кусков величиною с орех, затем закрывают пробкой, в которую вставлена воронка и газоотводная трубка, и приливают такое количество технической соляной кислоты, чтобы она покрывала пирролюзит. К этой колбе присоединяют промытую склянку с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , соединенную при помощи возможно короткой каучуковой трубочки с приводной трубкой абсорбционного прибора. Абсорбционный прибор состоит из двух колб, из которых в одной налито 0,75 л воды, а в другой—только 0,25 л. Слабо нагревают прибор для получения газа так, чтобы выделялся не сильный и по возможности равномерный ток хлора. Реакцию можно считать законченной, когда из второй колбы абсорбционного прибора будет выделяться нерастворившийся хлор. Температуру второй колбы поддерживают при  $15^\circ\text{C}$ , для чего ее ставят в сосуд с водой. Если ток хлора делается слишком слабым, берут колбу, в которой происходит выделение газа, сливают жидкость и приливают свежей соляной кислоты. Из слитой жидкости может быть выделен хлористый марганец (см. препарат № 195). При вычислении количеств реактивов надо иметь в виду, что пирролюзит содержит 60—95%  $\text{MnO}_2$ , а потому его надо брать по меньшей мере двойное количество по сравнению с вычисленным. Растворимость хлора в воде при  $15^\circ\text{C}$  по Випклеру (Winkler) и Розебууму (Rozeboom): 1 об. воды = 2,635 об. хлора; 100 г воды = 0,8493 г хлора. По Ванино (Vanino) (сгр. 34) 1 об. воды при  $15^\circ$  растворяет 2,3681 об. хлора. Следовательно, 100 г воды растворяют 0,7623 г хлора.

3. Приготовление дымящей соляной кислоты из 250 г воды при определенной температуре. (А III и X). Получают хлористый водород и пропускают его в воду. Получают  $\text{HCl}$  или при действии англ.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на каменную соль в обычной колбе для выделения газа при умеренном нагревании, или при действии англ.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , взятый в виде кусков, при обыкновенной температуре в аппарате Киппа. Реакции идут по уравнениям:  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$  и  $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ . Прибор собирают такой же, как для приготовления препарата № 2. Но так как при растворении хлористого водорода в воде происходит сильное разогревание, абсорбционный прибор следует длительно охлаждать. Абсорбционный прибор

взвешивают как до начала реакции, так и по окончании ее, устанавливая, достигнут ли вычисленный вес.

При получении HCl из каменной соли надо иметь в виду, что в начале легко происходит вспенивание, и поэтому следует наполнять колбу не больше, чем наполовину. Затем надо рассчитывать, что приблизительно 20% HCl потеряется. Остаток от получения хлористого водорода может быть переработан на  $\text{NaHSO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (см. препараты № 83 и 95).

Растворимость хлористого водорода:

1 об. воды растворяет при	0°	10°	15°	20°
	525,3	475,8	459,6	444,9
1 вес. ч. воды	0,825	0,773	0,747	0,721
	вес. ч. HCl.			

Следует вычислить крепость полученной дымящей соляной кислоты в процентах. Надо заметить, что соляная кислота, описываемая в германской фармакопее, имеет крепость 24,8 — 25,2%, а разбавленная HCl 12,4 — 12,6%. Когда при описании какого-нибудь препарата говорится о концентрированной или разбавленной HCl без точного указания ее крепости, большую часть подразумеваются эти концентрации.

4. Приготовление раствора хлорноватистокислого натрия (вода Лабаррака) (В III). Одну весовую часть едкого натра растворяют в трех весовых частях воды. Раствор хорошо охлаждают охлаждающей смесью; во время работы температура раствора не должна быть выше 10° Ц. Пропускают сильный ток хлора до тех пор, пока общий вес увеличится на 1/5. Фильтруют, если это необходимо, через стеклянную вату и сохраняют раствор в темном и холодном месте. Уравнение реакции:  $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$ . При слишком большой концентрации или при слишком высокой температуре увеличивается выход  $\text{NaClO}_2$  по уравнению:  $3\text{NaClO} = 2\text{NaCl} + \text{NaClO}_2$ . Можно работать и иначе, а именно: насытить хлором известковое молоко и подействовать на полученный раствор хлорной извести предварительно профильтрованным раствором соды:  $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 + 2\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl} + 2\text{NaClO}$ . Выпавший углекислый кальций должен быть, конечно, отфильтрован. В этом случае также следует избегать нагревания выше 10°; раствор хлорноватистокислого натрия получается значительно более разбавленным, чем в первом способе. (Приблизительные количества: 25 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в 75 г  $\text{H}_2\text{O}$  и 33 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 500 г  $\text{H}_2\text{O}$ ).

5. Получение хлорной извести (В III). Хлорную известь получают, оставляя порошкообразную гашеную известь на достаточно долгое время в атмосфере хлора:  $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl}_2 = [\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{ClO})_2 + 2\text{H}_2\text{O}] = 2[\text{CaClClO} + \text{H}_2\text{O}]$ . Еще лучше получить гашением жженой извести сухой порошок и просеять его через тонкое сито. Для работы берут 50 — 100 г гашеной извести и увлажняют ее совершенно равномерно (3,5 г воды на 100 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Затем вещество переносят в стеклянную трубку достаточной ширины и длины так, чтобы последняя в горизонтальном положении была наполнена только до половины ее высоты. Трубка должна быть охлаждаема (охлаждение может быть устроено по принципу холодильника

Либиха, или трубка может быть обернута влажной фильтровальной бумагой, на которую притекает по каплям вода). Хлор лучше всего получать, окисляя соляную кислоту  $\text{KMnO}_4$ , потому что он не должен содержать  $\text{SO}_2$  (в пиролюзите может быть  $\text{MnCO}_3$ ). Получают хлор в колбе с капельной воронкой. В колбу помещают порошкообразный  $\text{KMnO}_4$  и ставят колбу в сосуд с холодной водой. В капельную воронку наливают  $\text{HCl}$  (уд. вес 1,16—1,17; концентрация 31—33,5%). Медленно, по каплям прибавляют  $\text{HCl}$  к  $\text{KMnO}_4$ , выделяющийся хлор промывают пропуская через хлорную воду (чтобы очистить от примеси  $\text{HCl}$ ), после чего высушивают, пропуская через промынную склянку с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . На 10 г  $\text{KMnO}_4$  требуется 60—65 см<sup>3</sup>  $\text{HCl}$ . Реакция идет по уравнению:  $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} = 2\text{KCl} + 2\text{MnCl}_2 + 8\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}_2$ . Хлор пропускают через трубку, нагретую до 40—50°, до тех пор, пока еще получается увеличение веса (теоретически из 100 г  $\text{Ca(OH)}_2$  получается 195,73 г хлорной извести) и затем сейчас же помещают хлорную известь в хорошо закрывающуюся банку.

6. Получение 100 г хлорноватокислого калия (В XII, С I). Хлорноватокислый калий плавится при 360—370°, выделяя кислород, и переходя в хлористый калий (т. пл. 700—800°) и хлорноватокислый калий. Т. пл. п. следнего 610°, но уже начиная с 411° он отдает кислород. Растворимость хлористого и хлорноватокислого калия очень различна, так что обе соли могут быть разделены посредством кристаллизации (100 г воды растворяют при 15° 33,4 г  $\text{KCl}$  или 1,13 г  $\text{KClO}_3$ , а при 100° 56,6 г  $\text{KCl}$  или 19,84 г  $\text{KClO}_3$ ). Чистый  $\text{KClO}_3$  при действии конц.  $\text{HCl}$  окрашивается самое большее в слабо желтый цвет и при действии  $\text{AgNO}_3$  в азотнокислом растворе не дает никакого осадка.

а)  $2\text{KClO}_3 = \text{KCl} + \text{O}_2 + \text{KClO}_4$  (100 г  $\text{KClO}_3 = 86,94$  г  $\text{KCl} + 13,06$  г  $\text{KClO}_4$ ; 65,02 г  $\text{KClO}_4$ ). 50—80 г хлорноватокислого калия помещают в шаматовый тигель, так чтобы он был наполнен до половины. Медленно нагревают горелкой, при чем температура быстро поднимается до темп. плавления. Если вещество вскипает слишком сильно, умеряют нагревание. Через 30—35 мин. вещество опускается, делается густым и покрывается корочкой. Когда выделение кислорода прекратится, убирают горелку и дают охладиться. Вынимают вещество и растирают его в порошок. Когда имеют приблизительно 150 г порошка, его кипятят с более чем в три раза большим по весу количеством воды, пока прекратится растворение, и фильтруют горячий раствор. Фильтрат нагревают до выпадения осадка, отсасывают, осадок промывают два раза небольшим количеством воды и испытывают его чистоту. Сушат в сушильном шкафу.

б) Способ Г. и В. Бильца (Н. и W. Biltz).  $4\text{KClO}_3 = 3\text{KClO}_4 + \text{KCl}$  (Остаток из 100 г  $\text{KClO}_3 = 100$  г с 84,79 г  $\text{KClO}_4$ ). 50 г хлорноватокислого калия нагревают в фарф. тигле вдвое большего размера горелкой Бунзена до плавления. Эту температуру точно выдерживают около 15 минут, при чем вещество без заметного выделения кислорода делается полутвердым. Дают охладиться и приливают 50 г воды. После продолжительного стояния растворение заканчивается. Фильтруют, отсасывают и кристаллизуют из 200 см<sup>3</sup> воды. Выход

30 г, т. е. 70,8%. Испытывают на чистоту, сушат как выше указано. (см. п. а).

7. Приготовление раствора хлорной кислоты (С II, IX и X).  $\text{HClO}_4$  представляет собою бесцветную жидкость, которая вызывает на коже болезненные раны и легко (особенно в присутствии органических веществ) разлагается со взрывом. Она образует твердый гидрат  $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , который плавится при  $50^\circ$ , при  $110^\circ$   $\text{HClO}_4$ , при  $203^\circ$  перегоняется дестиллат, содержащий 72%  $\text{HClO}_4$  (уд. вес от 1,65 до 1,82). Растворы тем менее опасны, чем более они разбавлены. Исходным продуктом для получения  $\text{HClO}_4$  служит хлорнокислый калий, который не должен содержать  $\text{KClO}_3$ . Употребляемые приборы не должны иметь корковых или каучуковых пробок или трубок.

а) Из  $\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . В реторту, вместимостью на 400  $\text{см}^3$ , помещают 50 г  $\text{KClO}_4$  и охлажденную смесь 100 г англ.  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 20$  г воды. Реторту соединяют (при помощи гайса или пробки из асбестовой ваты) с холодильником. Медленно нагревают до  $200^\circ$  до прекращения выделения дестиллата. По окончании реакции дестиллат осторожно нагревают, чтобы выделился свободный хлор. Затем прибавляют для осаждения  $\text{HCl}$  немного  $\text{AgNO}_3$  и через некоторое время фильтруют.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , находящуюся в фильтрате, осаждают чистым углекислым барием, после чего снова фильтруют. Фильтрат еще раз осторожно перегоняют (ректифицируют). Ректифицировать можно и сейчас же после отделения хлора и хлористого водорода, при чем ректификацию кончают сейчас же, как только капля будет давать с раствором хлористого бария осадок  $\text{BaSO}_4$ .

б) Из  $\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SiF}_6$ . *Способ Каспари* (Caspari. Zeitschr. f. angew. Chemie, 6, 1893, стр. 68). 56 г  $\text{KClO}_4$  растворяют при кипячении в 400 г воды, к раствору прибавляют 70  $\text{см}^3$  31%-ной кремнефтористоводородной кислоты (уд. вес 1,35) и кипятят в течение одного часа, добавляя испаряющуюся воду (обратный холодильник). Уравнение реакции:  $2\text{KClO}_4 + \text{H}_2\text{SiF}_6 = \text{K}_2\text{SiF}_6 + 2\text{HClO}_4$ . Осадку дают осесть, сливают прозрачную жидкость, отсасывают и соединяют отсосавшуюся жидкость с фильтратом. Этот раствор хлорной кислоты концентрируют насколько возможно на водяной бане и затем оставляют стоять 24 ч. на холоду. Вновь выпавший  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  отсасывают через фильтровальную пластинку, покрытую асбестом. Фильтрат разбавляют до получения вдвое большего объема, прибавляют раствор 2 г  $\text{BaCl}_2$  и оставляют стоять на несколько часов, после чего отфильтровывают выпавший  $\text{BaSiF}_6$ . Фильтрат концентрируют сначала на водяной, потом на песчаной бане до тех пор, пока появится белый дым  $\text{HClO}_4$ . Дают охладиться, декантируют и разбавляют слитую жидкость равным объемом воды. После этого осторожно прибавляют разбавленную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до прекращения выпадения  $\text{BaSO}_4$  и после продолжительного стояния фильтруют. Если раствор кремнефтористоводородной кислоты был разбавлен более, чем выше указано, его следует брать больше (56 г  $\text{KClO}_4 = 29,1$  г  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ).

В обоих случаях (а и б) для полученного раствора должно быть определено: 1) содержит ли он примесь посторонних веществ; 2) дает ли он с раствором  $\text{KCl}$  большой осадок; 3) какой он имеет удельный

вес; после этих определений находят по таблицам содержание  $\text{HClO}_4$  в растворе.

#### 8. Получение концентрированного раствора бромистоводородной кислоты (А II; В III, VI).

В колбу для ректификации помещают 1 вес. ч. красного фосфора + 2 вес. ч. воды и закрывают ее пробкой, в которую вставлена капельная воронка с 10 вес. ч. брома (1  $\text{см}^3$  брома при  $0^\circ = 3,19 \text{ г}$ ). Отводную трубку соединяют с прибором (U-образная трубка или сушильная колодка), в котором находятся стеклянные бусы, перемешиваемые с влажным красным фосфором; улетучившиеся пары брома связываются здесь фосфором и задерживаются парами воды. Затем газ отводят в хорошо охлажденную воду или через очень широкую трубку или, еще лучше, через предохранительный приемник (чтобы не произошло обратного втягивания при уменьшении давления в колбе). При прибавлении по каплям брома к влажному фосфору, в колбе происходит реакция с появлением пламени и происходит выделение  $\text{HBr}$ . Уравнение реакции:  $\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Br} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HBr}$  или  $\text{P} + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Br} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HBr}$ . Из 10 г брома может быть получено приблизительно 10 г или 2,8 л  $\text{HBr}$ . Постепенно выделение газа ослабевает, и под конец колбу следует нагревать сначала слабо, а затем до кипения. Наибольшая концентрация бромистоводородной кислоты 82,02%  $\text{HBr}$  (уд. вес 1,78). Более разбавленные растворы подвергают ректификации, пока температура кипения поднимется до  $125\text{--}126^\circ$ . При этой температуре кислота имеет уд. вес 1,49 при  $20^\circ$  (с 47 — 48%  $\text{HBr}$ ); дестиллат используют при возобновлении работы в качестве абсорбционной жидкости. 1 об. воды растворяет при  $10^\circ$  приблизительно 600 об.  $\text{HBr}$ .

9. Получение раствора иодистого водорода (А II, III; В VI). 1 объем воды растворяет при  $10^\circ$  приблизительно 425 объемов  $\text{HI}$ . Наибольшая концентрация соответствует уд. весу 1,99. При величине уд. веса большей 1,7 раствор дымит на воздухе. Кислота с уд. весом 1,68 при  $13^\circ$  (57—58%  $\text{HI}$ ) кипит и перегоняется при  $127^\circ$ . Растворы иодистого водорода окисляются кислородом (особенно на прямом солнечном свете) с выделением иода; особенно легко подвергаются такому разложению более концентрированные растворы. Раствор окрашивается при этом в бурый цвет.

*Способ Лотара Мейера (Lothar Meyer).* 100 вес. ч. иода обливают 10 вес. ч. воды. Готовят смесь из 5 вес. ч. красного фосфора и 10 вес. ч. воды и прибавляют эту смесь по каплям. Уравнение реакции:  $\text{P} + 5\text{I} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HI}$ . (Когда работу ведут по уравнению  $\text{P} + 3\text{I} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HI}$  при повышенной температуре происходит разложение  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ;  $4\text{H}_3\text{PO}_3 = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{PH}_3$ ; фосфористый водород отделить трудно). Газы и пары пропускают через длинную трубку, в которой иод осаждается; небольшое количество улетучивающегося  $\text{PJ}_3$  задерживают, пропускаая через асбест, покрытый иодом. При окончании реакции осторожно нагревают. Газы пропускают в воду или в разбавленный раствор  $\text{HI}$  (приблизительно 200 г  $\text{H}_2\text{O}$ ). Раствор очищают посредством перегонки. Дестиллат, переходящий ниже  $127^\circ$ , представляет собой разбавленную кислоту. При  $127^\circ$  в остатке имеется кислота с 57—58%  $\text{HI}$ .



10. Получение пятиокиси иода и иодной кислоты из иода (В I, XII; С IV). *Способ Никлу* (Nicloux, *Comp. Rend.* 154, 1912, стр. 1166). Уравнение реакции:  $\text{J}_2 + 10\text{HNO}_3 = 2\text{HJO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 10\text{NO}_2$ . В колбу на 150 см<sup>3</sup> помещают 70 см<sup>3</sup> почти безводной азотной кислоты уд. веса 1,515—1,52, которая должна быть бесцветна, и опускают колбу почти до половины ее в водяную баню, нагретую до 78—80°, так что кислота нагревается до 70—73° (выше 70° реакция не идет, выше 73° происходит сильная потеря кислоты вследствие испарения). 15 г иода, два раза взвешанного и растертого в возможно тонкий порошок, вносят постепенно порциями по 0,5 г, каждый раз перемешивают взбалтывая с  $\text{HNO}_3$ ; весь иод должен быть внесен приблизительно в течение  $\frac{3}{4}$  часа. После этого медленно нагревают до 80—85°. Приблизительно через 45 мин. прекращается выделение окислов азота (если этого не происходит, значит иод был растерт недостаточно тонко). Большая часть образовавшейся иодноватой кислоты выпадает в виде белого порошка, трудно растворимого в  $\text{HNO}_3$ . Отстоявшуюся жидкость сливают по возможности полностью и растворяют остаток в 50 см<sup>3</sup> теплой воды. Раствор выливают в колбу Эрленмейера и кипятят до тех пор, пока он сделается сначала бесцветным, а затем сразу молочно мутным. Дают охладиться и снова сливают отстоявшуюся жидкость. Остаток растворяют в 10 см<sup>3</sup> воды, раствор выпаривают в фарфоровой чашке и затем нагревают на песчаной бане до 180—200°, пока прекратится выделение воды. После охлаждения растворяют в 7 см<sup>3</sup> воды и еще раз поступают, как выше описано, чтобы полностью очистить от следов  $\text{HNO}_3$ . Получают пятиокись иода  $\text{J}_2\text{O}_5$ , белый кристаллический порошок, который при 300° плавится с разложением.

Чтобы получить иодноватую кислоту, растворяют пятиокись иода в небольшом количестве воды и дают раствору испаряться в эксикаторе над серной кислотой, или на водяной бане при 50—60° до начала кристаллизации. Иодноватая кислота  $\text{HJO}_3$  образует прозрачные ромбические кристаллы, расплывающиеся на воздухе. По Ламбу, Брейу и Гельгарду (Lamb, Bray, Gelgard. *Chem. Zentralbl.* 1920, III, стр. 813) иод особенно легко окисляется 24—26%-ным раствором хлорной кислоты, которая берется в избытке равном 3%. Хлорную кислоту лучше всего получить, действуя серной кислотой на хлорнокислый барий.

## Сера

### 11. Очистка серы (А II, XII).

Исходным веществом являются 200 г нечистой серы (напр. отбросы серы в лаборатории). Серу разбивают на куски величиною с горох или орех и сушат несколько часов в сушильном шкафу; затем помещают ее в реторту без тубуса (стекло должно быть хорошее, но оно может быть не тугоплавким) объемом на 400—500 г, горло которой отогнуто вниз. Наполняют большой стакан холодной чистой водой, закрывают его асбестовым картоном, имеющим по середине круглое отверстие с диаметром, равным диаметру горла реторты, в это отверстие вставляют нижний конец горла реторты, так, чтобы он не доходил до поверхности воды. Нагревают реторту горелкой Бунзена до кипения серы и затем перегоняют серу до

тех пор, пока в реторте останется небольшое ее количество. Застывшую перегнанную серу разбивают на куски и сушат в сушильном шкафу. Теперь сера очищена от летучих примесей, но она может еще содержать аморфную серу. Ее расплавляют в чашке или тигле (т. пл. 111—112°), дают ей застыть, растирают в порошок, взвешивают и переносят в полулитровую склянку, куда на каждые 10 вес. ч. серы наливают 8 вес. ч. 1,25%-ного раствора аммиака. Закрывают склянку и оставляют стоять по меньшей мере один день, часто взбалтывая. Растворяются соединения мышьяка, сернистый газ, серная кислота и т. д. Отфильтровывают, промывают серу водой до нейтральной реакции и сушат при умеренном нагревании (не выше 30°). Испытывают на растворимость в NaOH и в сероуглероде (при кипячении). Если растворы получаются не вполне прозрачные, серу растворяют, нагревая на водяной бане в колбе с обратным холодильником с равным по весу количеством чистого сероуглерода (т. кип.  $\text{CS}_2 = 48,5^\circ$ ; 100 г  $\text{CS}_2$  при  $48,5^\circ$  растворяют 146,2 г, а при  $15^\circ$ —37,2 г S). Фильтруют через складчатый фильтр в чашку. При охлаждении выкристаллизовывается большая часть серы, маточный раствор сливают, осадок переносят на фильтровальную бумагу и сушат на воздухе до исчезновения запаха  $\text{CS}_2$ . Из маточного раствора отгоняют  $\text{CS}_2$ , остаток сплавляют, после чего его выливают на холодную пластинку.

Очищенная сера как в расплавленном состоянии, так и при застывании должна быть чистого желтого цвета. Она не должна окрашивать в красный цвет влажный лакмус и должна полностью растворяться в кипящем растворе NaOH. Аммиачная вытяжка не должна давать реакцию на мышьяк. Сера должна сгорать без остатка.

12. Получение серного молока (А X; В VII). Исходные продукты: 20 г извести + 40 г серного цвета + 320 г воды. 20 г хорошо прокаленной извести гасят 60 г воды так, чтобы получилась густая масса, прибавляют 40 г серного цвета (его можно увлажнить спиртом, чтобы происходило более быстрое смачивание) и смывают 200 г воды в полулитровую колбу. Кипятят приблизительно один час, добавляя воду взамен испарившейся. Затем фильтруют и получают желто-красный или красно-бурый фильтрат, содержащий полисульфид кальция, главным образом  $\text{CaS}_4$ , а также некоторое количество  $\text{CaS}$ , и  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  (см. Tartar, Chem. Zentralbl. 1914, I, стр. 1329). Уравнение реакции:  $3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 10\text{S} = 2\text{CaS}_4 + \text{CaS}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .—Фильтрат разбавляют и разлагают небольшими порциями при помощи 16%-ной HCl (уд. в. 1,08). Теоретически для этого требуется 26 г HCl. Прибавление HCl прекращают, когда смесь будет иметь слабо основную реакцию. Теоретическое уравнение реакции:  $2\text{CaS}_4 + \text{CaS}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{CaCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 10\text{S}$ ; но на практике выделяется много  $\text{H}_2\text{S}$ . При повышенной температуре и при избытке HCl получается крупный и не молочного вида осадок серы.—Осадку дают осесть, декантируют и промывают посредством декантации холодной водой до тех пор, пока жидкость, покрывающая осадок, не будет больше давать кислой реакции и будет свободна от Cl'. После этого переносят осадок на фильтр и промывают серное молоко до полного удаления  $\text{CaCl}_2$ . Сушат при обыкновенной температуре, лучше всего на листе фильтровальной бумаги.—Тонкий желтовато-белый

порошок, почти полностью растворимый в  $\text{CS}_2$ . Водная вытяжка, приготовленная при нагревании, не должна содержать ни  $\text{H}_2\text{S}$ , ни  $\text{CaCl}_2$ , аммиачная вытяжка не должна содержать мышьяка.

13. Приготовление насыщенного раствора сернистого газа. Медный купорос из остатков (A I, III, V, XI). Насыщают сернистым газом при обыкновенной температуре 500  $\text{см}^3$  воды. Растворимость сернистого газа (См. Harpf, Chem. Ztschr. 4, 1905, стр. 136, 159):

1 л воды растворяет при	литров $\text{SO}_2$	г $\text{SO}_2$
15°	47,3	135,3
20°	39,4	112,7
1 г воды растворяет при	г $\text{SO}_2$	$\text{см}^3 \text{SO}_2$
12°	0,142	49,6
16°	0,121	42,2
20°	0,104	36,4

1 л  $\text{SO}_2$  при 0° весит 2,9266 г. Раствор, насыщенный при 15°, является 11,92%-ным с уд. в. 1,042 и при 20° 10,13%-ным с уд. в. 1,0239. См. также несколько отличающиеся данные Фрезе (Freese. Chem-Ztg., 1920, стр. 294).

Сернистый газ получают, нагревая английскую серную кислоту с медью (листовая или стружки). Уравнение реакции:  $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ . Рассчитывают на потерю приблизительно в 15%. Если выделение газа пойдет слишком быстро, отставляют пламя до тех пор, пока выделение заметно замедлится. Газ пропускают через промывную и высушивающую склянку с английской серной кислотой, а затем через абсорбционный прибор. Этот последний состоит из двух склянок; в первой находится 300  $\text{см}^3$  воды, а во второй—200  $\text{см}^3$ . Газоотводные трубки должны быть погружены в воду лишь очень немного, если же их опускают глубже, то в абсорбционные склянки вставляют предохранительную трубку. Во время абсорбции надо поддерживать температуру воды, охлаждая для этой цели снизу (ставят абсорбционные склянки в чашки, которые наполняют, если окажется необходимо, водопроводной водой). Когда пузырьки газа начнут проходить через воду не задерживаясь, это служит признаком того, что насыщение достигнуто. Второй признак заключается в том, что при взбалтывании с газом в закрытой абсорбционной склянке не получается более вакуума. Третий признак—постоянство вычисленного привеса. Когда насыщение закончено, убирают прибор для выделения газа и переливают раствор  $\text{SO}_2$  в хорошо закрывающуюся склянку.

Прибор, служивший для получения газа, нагревают на водяной или паровой бане до прекращения выделения  $\text{SO}_2$ . Затем прибавляют осторожно горячей воды до растворения (мало растворимого в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и большей частью безводного) медного купороса и фильтруют. В осадке находятся медь, окись меди, сернистая медь и т. д. ( $3\text{Cu} + \text{SO}_2 = 2\text{CuO} + \text{CuS}$ ). Его промывают (промывную воду собирают отдельно), высушивают и взвешивают.

Фильтрат концентрируют и выпаривают до выпадения осадка, преципитат, если необходимо, перекристаллизовывают еще раз из

воды. Медный купорос испытывают на чистоту; выход 80—90% теоретического.

14. **Получение жидкого сернистого газа** (А I, V; В III, XIII). Сернистый газ получают, как было указано при описании препарата № 13. Газ должен быть совершенно высушен, для чего его пропускают через промывную склянку с англ. серной кислотой, а затем через достаточно большую U-образную трубку, в которой находятся стеклянные бусы, смоченные серной кислотой. Затем газ проходит в трубку для сгущения, которую охлаждают или охлаждающей смесью из поваренной соли и снега, или кусками льда. Т. кип. жидкого сернистого газа— $10^{\circ}$ , следовательно, охлаждать необходимо по меньшей мере до этой температуры, т. затвердевания, равной— $72,7^{\circ}$ . При— $20^{\circ}$  уд. вес жидкого сернистого газа 1,49, а при  $0^{\circ}$  1,4338; посредством интерполяции находим значение его для— $10^{\circ}$ , равное 1,46.

В качестве сосуда для сгущения можно взять тугоплавкую трубку для запаивания. Трубку запаивают на одном конце и вытягивают другой открытый конец в более узкую трубку, длиною приблизительно в 6 см; в эту трубку должна свободно проходить трубочка, подводящая газ. Охлаждающую смесь помещают в цилиндр и опускают в нее трубку для сгущения так глубоко, чтобы ее верхний широкий конец выдавался над краем цилиндра. Трубочку, подводящую газ, опускают почти до половины широкой трубки. Время от времени проверяют, происходит ли сжижение. При окончании работы вынимают из трубки для сгущения трубочку, подводящую газ, трубку же оставляют в охлаждающей смеси. Узкую трубку тщательно высушивают и запаивают при помощи паяльной трубки. После охлаждения трубку можно вынуть из охлаждающей смеси; она не лопаётся и при обыкновенной температуре, если была правильно выбрана и сделана.

15. **Получение кислого сернистокислого натрия** (бисульфита натрия) (А III, VIII; В I).

а) *Сухим способом.* Сернистый газ получают, нагревая  $H_2SO_4$  с медью (см. препарат № 13). Получающийся  $SO_2$  тщательно высушивают, после чего пропускают через двууглекислый натрий.  $NaHCO_3$  перемешивают лучше всего с крупным порошком стекла и помещают смесь в верхнюю часть сушильной колонки, снизу закрытой стеклянной ватой;  $SO_2$  вводят в колонку снизу. Прекращение выделения  $CO_2$  служит признаком окончания работы. Вытряхивают содержимое колонки в сито, которое задерживает стеклянный порошок, и просеивают бисульфит.

б) *Мокрым способом.* Готовят прозрачный, насыщенный на холоду, раствор кальцинированной соды (можно применить и эквивалентный концентрированный раствор  $NaOH$ ) и пропускают  $SO_2$  до прекращения выделения углекислого газа и прекращения поглощения сернистого газа и до ясно кислой реакции раствора.  $SO_2$  вводят через трубку, расширенную на конце в виде воронки, которую опускают ниже уровня жидкости лишь очень немного. Жидкость охлаждают, особенно в конце реакции, чтобы она сохраняла первоначальную температуру. Чтобы избежать обратного вытягивания раствора бисульфита в промывную склянку при уменьшении давления в приборе для выделения газа, между промывной склянкой и

абсорбционным сосудом ставят пустой промежуточный сосуд. Если на холоду уже во время работы выпадает кристаллический осадок (большую часть пиросульфит натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), его при окончании реакции следует снова растворить посредством умеренного нагревания ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  распадается приблизительно при  $80^\circ$  на  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{SO}_2$ ). Раствор оставляют кристаллизаться или осаждают соль спиртом; если необходимо, можно сконцентрировать раствор, осторожно выпаривая до начала кристаллизации.

$\text{NaHSO}_3$  образует мутные кристаллы, которые выделяют на воздухе  $\text{SO}_2$  и поэтому имеют запах этого газа. Они растворяются труднее, чем нейтральная соль; раствор имеет кислую реакцию. Выход 80 — 90%.

Остатки от получения  $\text{SO}_2$  перерабатывают на медный купорос.

#### 16. Получение сернистокислого натрия (А III, VIII; В I).

а) В 35 — 50%-ый раствор  $\text{NaOH}$  пропускают  $\text{SO}_2$  до нейтрализации раствора и оставляют затем раствор долгое время кристаллизаться без доступа воздуха, во избежание могущего легко произойти окисления  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  в  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

б) Исходят из 35 — 50%-ного раствора  $\text{NaOH}$  или из раствора кальцинированной соды, насыщенного на холоду, при чем раствор делят на две части. Одну часть насыщают  $\text{SO}_2$  до получения бисульфита (см. препарат № 15) и промывают при помешивании вторую часть, после чего оставляют кристаллизаться. Если уже во время работы выпадает кристаллический порошок, его снова растворяют, прибавляя теплой воды. Маточный раствор после отделения кристаллов концентрируют и преципитируют как при а), так и при б); остатки от получения сернистого газа перерабатывают на медный купорос. Выход 80 — 90%  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Сернистокислый натрий представляет собою бесцветные призматические кристаллы моноклинической системы; на воздухе они делаются сначала матовыми, затем мутными. При нагревании до  $120 - 150^\circ$  выделяется кристаллизационная вода; плавления не происходит. Раствор имеет щелочную реакцию, при нагревании в случае достаточной концентрации выпадает безводная соль. На воздухе соль окисляется. Растворимость: 100 г воды при  $0^\circ$  растворяют 14,1 г; при  $20^\circ$  — 25,8 г и при  $40^\circ$  — 49,5 г  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

17. Получение сернистокислого кальция  $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (А III, IX, X). Способ А. Рерига (A. Röhrig, Journ. f. prakt. Chemie 145, 1888, стр. 230). 50 г чистого осажденного  $\text{CaCO}_3$  покрывают водой и пропускают  $\text{SO}_2$  до прекращения выделения  $\text{CO}_2$ . Получается мелкозернистый  $\text{CaS}$ , нерастворимый в воде и очень мало растворимый в растворе сернистого газа (100  $\text{cm}^3$  воды + 9 г  $\text{SO}_2$  растворяют 0,553 г  $\text{CaSO}_3$ ), по данным Герлянда (Gerland). Таким образом  $\text{SO}_2$  можно пропускать до тех пор, пока жидкость будет им пахнуть. Отфильтровывают и промывают осадок холодной водой до нейтральной реакции фильтрата и осадка. После отсасывания и отжимания между листами фильтровальной бумаги соль сушат при обыкновенной температуре, потому что, начиная с  $80^\circ$ , она выделяет воду.

При выпаривании на паровой или водяной бане фильтрата от  $\text{CaS}$ , содержащего некоторое количество растворенного бисульфита, получается еще немного сернистой соли.

18. Получение пиросульфита натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (В I, III, VIII). По Muspratt'y, Carey и Hurter'y (Berl. Ber. 17, 1884, стр. 83). Пропускают  $\text{SO}_2$  в насыщенный на холоду раствор соды до насыщения; при расчете необходимо принимать во внимание количество  $\text{SO}_2$ , нужное для реакции  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{SO}_2 = \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , а также растворимость его в воде. Вычисленное количество кальцинированной соды растворяют при нагревании в рассчитанном для  $10-20^\circ$  количестве воды, раствор фильтруют горячим, а затем охлаждают до температуры реакции, после чего пропускают  $\text{SO}_2$  и поддерживают при помощи охлаждения желаемую температуру. Газ пропускают до тех пор, пока жидкость будет им пахнуть сильно и долго. Затем, если необходимо, концентрируют на паровой бане и, наконец, дают кристаллизоваться в эксикаторе над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Кристаллы отсасывают, промывают спиртом и сушат между листами фильтровальной бумаги. Соль медленно теряет на воздухе  $\text{SO}_2$  и переходит в сульфит. При испарении при комнатной температуре соль имеет, по данным Röhrig'a, формулу  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

19. Пиросульфит калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (A III, VIII). Работу ведут в общем так же, как при приготовлении препарата № 18. Растворяют при кипячении 100 г поташа в количестве воды несколько большем, чем необходимо для растворения при  $100^\circ$ , фильтруют горячий раствор и концентрируют фильтрат, если это необходимо, до насыщения при  $80-100^\circ$ . Пропускают  $\text{SO}_2$  до прекращения выделения  $\text{CO}_2$ , не охлаждая раствора. Выделение  $\text{CO}_2$  делается заметным только через некоторое время вследствие происходящей в начале реакции:  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 = \text{KHCO}_3 + \text{KHSO}_3$ . После этого идут реакции по уравнениям:  $\text{KHSO}_3 + \text{KHCO}_3 = \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  и  $\text{K}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_2 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . Трубка, подводящая сернистый газ, должна быть широкой, или она должна быть расширена на конце в виде воронки, так как иначе в ней может образоваться пробка из кристаллизующейся соли. Нагревают только в том случае, если  $\text{K}_2\text{CO}_3$  кристаллизуется до начала реакции.  $\text{SO}_2$  пропускают до тех пор, пока жидкость будет им сильно пахнуть; она часто окрашивается при этом в зеленоватый цвет. При охлаждении выпадает пиросульфит. Когда жидкость совершенно остынет, осадок отсасывают, промывают спиртом и сушат между листами фильтровальной бумаги. Получаются твердые зернистые кристаллы или таблитчатые моноклинические кристаллы. В сухом виде на воздухе они довольно устойчивы; при растирании появляется запах  $\text{SO}_2$ . Раствор имеет кислую реакцию; в разбавленном растворе происходит на воздухе быстрое окисление в  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

20. Гидросульфит натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (В IX, XIII; С V). По Bernthsen'y и Bazlen'y (Berl. Ber. 33, 1900, стр. 126 и патенты Баденской анилиновой и содовой фабрики 112483, 119 676, 138 093, 138 315, 144 632).

Раствор  $\text{NaHCO}_3$ , содержащий сернистый газ, восстанавливают пинковой пылью; получают  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  и  $\text{ZnSO}_3$ . (Уравнение реакции по Bernthsen'y:  $2\text{NaHCO}_3 + \text{SO}_2 + \text{Zn} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{ZnSO}_3$ ). Затем цинк осаждают гашеной известью ( $\text{ZnSO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 = \text{Zn(OH)}_2 + \text{CaSO}_3$ ). Из фильтрата высаливают гидросульфит натрия. В насыщенном растворе поваренной соли он почти нерастворим. Все эти операции следует производить по возможности в отсутствии воз-

духа, потому что растворенный или влажный гидросульфит окисляется необыкновенно легко.

Работают с количествами веществ, установленными посредством опыта. Растворяют 25 г бисульфита натрия и получают приблизительно сорока-градусный раствор ( $40^\circ \text{Bé} = 1,3834$  уд. в.), содержащий около 42—43% вещества. Затем прибавляют 54 г 4-градусного раствора сернистого газа ( $4^\circ \text{Bé}$  соответствует уд. весу 1,0293), который приблизительно имеет  $5\frac{1}{3}\%$ , или берут соответствующие количества  $\text{SO}_2$  (2,88 г) и воды (51,12 г). Смешивают вещества в закрывающейся склянке соответствующей величины. Прибавляют еще 4,2 г цинковой пыли, закрывают склянку и охлаждают так, чтобы температура не поднималась выше  $30—40^\circ$ . Оставляют стоять на два часа, избегая сильного освещения, а в это время гасят 4,2 г извести 20 г воды. Через два часа к жидкости прибавляют гашеную известь, хорошо взбалтывают и оставляют стоять в темном месте на 6 часов. Затем фильтруют с отсасыванием в закрывающуюся склянку. Фильтрат насыщают поваренной солью, при чем гидросульфит натрия выпадает в виде кристаллического осадка. Когда осаждение окончится, фильтруют без доступа воздуха, промывают сначала водным, а затем чистым ацетоном и сушат в вакууме при обыкновенной температуре. Ацетон препятствует легко происходящему разложению на гипосульфит и пиросульфит ( $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), соль же в нем не растворяется.

По уравнению Bernthsen'a, на 25 г  $\text{NaHSO}_3$  необходимы 7,7 г  $\text{SO}_2$  и 7,9 г  $\text{Zn}$ ; работают, следовательно, с большим избытком бисульфита; известь также берут в избытке. По теории, выход должен быть немного больше  $\frac{1}{4}$  веса бисульфита; на практике же получается почти вдвое меньше.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образует тонкие бесцветные иглы, а после высушивания в вакууме—белый порошок. При нагревании соль разлагается. В воде она растворяется очень легко, в водном растворе легко разлагается и окисляется. В спирте соль не растворяется. В сухом состоянии соль более устойчива.

21. Нитрозилсерная кислота  $\text{SO}_2\text{OH}(\text{NO})$ ; возможно, имеется еще нитросульфоновая кислота  $\text{SO}_2\text{OH}(\text{NO}_2)$ . (Так наз. камерные кристаллы) (А III; В III; С XIII).

а) По Weltzien'у (Lieb. Ann. 115. 1860, стр. 213). Охлаждают льдом дымящую серную кислоту с большим содержанием серного ангидрида и пропускают газ ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ), получающийся при восстановлении азотной кислоты мышьяковистым ангидридом. Сосуд с серной кислотой взвешивают; реакцию считают законченной, когда будет получено вычисленное прибавление веса ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{N}_2\text{O}_3 = 2\text{SO}_2\text{OHONO}$ ).

б) По R. Weber'у (Journ. f. prakt. Ch. 85, 1862, стр. 424). В дымящую серную кислоту пропускают при охлаждении льдом сернистый газ до тех пор, пока в реакционном сосуде (колбе Эрленмейера) получится густая масса, но еще не вся азотная кислота войдет в реакцию  $\text{HNO}_3 + \text{SO}_2 = \text{SO}_2\text{OHONO}$ . Образование кристаллов значительно ускоряется, если работать в атмосфере окиси азота (Gaultier de Chambry, Ann. Chim. Phys. 45, 1855, стр. 284). Окись азота получают из азотной кислоты и железного купороса, или же при восстановлении разбавленной азотной кислоты медью.

В обоих случаях газы должны быть совершенно сухими. В реакционный сосуд также не должна попадать влажность, для чего его закрывают пробкой, через которую проходят трубки: подводящая и отводящая газ. Густую массу нитрозилсерной кислоты помещают тонким слоем на неглазурованную тарелку и сушат в эксикаторе над серной кислотой (с вакуумом). Если при высушивании выделяется жидкость, ее осторожно сливают, а затем продолжают высушивание. Сохраняют препарат или в банке, залитой парафином или сургучом, или в запаянной стеклянной трубке.

Препарат представляет кристаллическое белое вещество, плавящееся при  $73^{\circ}$  с разложением. При действии небольшого количества воды получается серная кислота и  $(\text{NO} + \text{NO}_2)$ , с большим же количеством воды образуются: серная кислота, азотная и окись азота. Растворяется без разложения в холодной концентрированной серной кислоте.

**22. Серный ангидрид (А III, IV; С XII, XIII).** Получение по контактному способу при помощи платинированного асбеста. Платинированный асбест получают, смачивая по каплям 10%-ным раствором платинохлористоводородной кислоты  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  волокна асбеста, затем его высушивают, опускают на мгновение в раствор нашатыря и снова высушивают. Наконец, асбест, на котором находится теперь  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , прокалывают в тигле, под конец—на паяльной горелке.

Сернистый газ и воздух (или кислород) пропускают сначала через промывную склянку с английской серной кислотой, затем через трехгорлую склянку Вульфа, в которой также находится английская серная кислота. Трубки, подводящие газы, опускают в кислоту и регулируют приток газов таким образом, чтобы на один пузырек сернистого газа приходилось по меньшей мере 5 пузырьков воздуха (или один пузырек кислорода). Избыток воздуха (или кислорода) не вредит, наоборот, благоприятствует реакции. Из склянки Вульфа смесь газов проходит через большую U-образную трубку со стеклянными бусами, смоченными серной кислотой, в трубку с контактным веществом. Эту трубку располагают горизонтально и помещают в нее слой длиной 4—8 см платинированного асбеста. Последний нагревают до  $400—430^{\circ}$ , следовательно, не до красного каления ( $450^{\circ}$ ). Серный ангидрид, получающийся в виде дыма, пропускают через стеклянную припаиваемую трубку (можно также вытянуть соответствующим образом контактную трубку в приемник, а именно—в трубку для запаивания, которая стоит во льду). Снизу эта трубка запаяна, а на верхнем конце настолько сужена, чтобы через узкое место могла проходить трубка, подводящая газ. Подводящая трубка не должна быть слишком узкой, и ее не следует опускать слишком далеко в приемник, чтобы не происходило забивания. Вставляют ее в приемник при помощи парафинированной пробки. В пробке имеется еще второе отверстие, через которое проходит трубка, отводящая газ довольно далеко от охлаждаемого сосуда, чтобы сделать невозможным проникание влажности в приемник. При окончании работы вынимают из приемника трубку, подводящую газ, и запаивают его в узком месте на паяльной горелке, не вынимая из льда. Вынимают только после того, как запаивание будет окончено, и место запаивания охладится.



Трубку для сгущения следует охлаждать только льдом (не охлаждающей смесью), так как иначе может сгуститься улетучившийся сернистый газ.

Имеются две модификации серного ангидрида.  $\alpha$ -форма образует кристаллические иглы, которые плавятся при  $17-18^\circ$ , и, следовательно, при обыкновенной температуре представляют жидкость. Она затвердевает при  $0^\circ$ , кипит при  $44,9^\circ$  и имеет формулу  $\text{SO}_3$ . При лежании  $\alpha$ -форма переходит при температуре ниже  $27^\circ$  в  $\beta$ -форму, которая тверда и имеет вид асбеста, при  $30-50^\circ$  плавится и, возможно, имеет формулу  $(\text{SO}_3)_2$ . (Jäger und Germs, Ztschr. f. anorg. Ch. 119, 1921, стр. 147). Возможно,  $\beta$ -форма представляет собою бедный водой гидрат; предполагаются еще и другие модификации (напр.,  $(\text{SO}_3)_3$  или  $(\text{SO}_3)_4$ ; Schoenmaker, Chem. Zentr. Bl. 1925. I, стр. 1381).

23. Хлорсульфоновая кислота  $\text{SO}_2\text{ClOH}$  (A III; B II). По Beckurts'у и Otto (Berl. Ber. 11. 1878, стр. 205) и Sanger'у и Riegel'у (Zeitschr. f. anorg. Ch. 76, 1912, стр. 79), в колбу с каучуковой пробкой, имеющей три отверстия, помещают дымящую серную кислоту с большим содержанием серного ангидрида ( $38-42\%$ )  $\text{SO}_3$  (например, продажную кристаллическую дымящую серную кислоту, расплавленную посредством нагревания). Если взять  $40\%$ -ную кислоту, будем иметь  $60\% \text{H}_2\text{SO}_4 + 40\% \text{SO}_3 = 88,98\%$  общего содержания  $\text{SO}_3$ . Пирсерная кислота  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  содержит всего  $89,88\% \text{SO}_3$ , следовательно, является для опыта вполне пригодной. В одно отверстие пробки вставляется обратный холодильник, в другое — трубка, подводящая газ, суженная на конце, а в третье — термометр. Медленно пропускают ток совершенно сухого хлористого водорода до тех пор, пока прекратится абсорбция. Если работают с  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , уравнение реакции будет:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2\text{OHCl}$  или  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{HCl} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2\text{OHCl}$ . В последнем случае из  $100 \text{ г}$  пирсерной кислоты теоретически может быть получено  $65,4 \text{ г}$  хлорсульфоновой кислоты. Но в большинстве случаев выход бывает значительно меньше. Когда абсорбция закончится, обратный холодильник заменяют обыкновенным и перегоняют, нагревая колбу все время в токе хлористого водорода. Фракция, переходящая между  $145-160^\circ$ , содержит хлорсульфоновую кислоту; эту фракцию перегоняют еще раз, при чем берут только фракцию, идущую между  $151-152^\circ$ .

Бесцветная жидкость на воздухе очень сильно дымит, с водой реагирует чрезвычайно энергично и разлагается на серную и соляную кислоты.  $D_4^\circ = 1,784$ , а при  $18^\circ D = 1,776$ . Затвердевает при  $-81^\circ$ .

24. Тиосульфат натрия (серноватистокислый натрий)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (A I, V). В  $200 \text{ см}^3$  воды растворяют при нагревании  $100 \text{ вес. ч.}$  сернистокислого натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и прибавляют  $14 \text{ вес. ч.}$  растертой в тонкий порошок и промытой спиртом черенковой серы, после чего нагревают до тех пор, пока растворится почти вся сера. Уравнение реакции:  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Испаряющуюся воду добавляют время от времени, или ведут кипячение с обратным холодильником. Увлажнение порошка серы спиртом имеет целью вызвать быстрое и равномерное смачивание серы, которая в противном случае долго плавает на поверхности. Когда растворение

серы прекратится, фильтруют горячий раствор и концентрируют фильтрат до преципитации или кристаллизации.

Серноватистокислый натрий образует крупные бесцветные моноклинические кристаллы, которые плавятся при  $45-50^\circ$  в кристаллизационной воде и выветриваются на воздухе. При  $20^\circ$  в 100 г воды растворяется приблизительно 170 г соли. Начиная со  $100^\circ$ , она разлагается.

25. Дитионат бария и натрия  $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (А III IX; В I, XIII). Продажный пиролюзит растирают в порошок, просеивают и отмучивают до полного отделения более крупных частиц. Тонкий порошок кипятят с разбавленной серной кислотой, фильтруют и промывают кипящей водой. 100 г таким образом очищенного, растертого в тонкий порошок пиролюзита взмучивают в колбе в 500 см<sup>3</sup> воды, охлаждают до  $0^\circ$  (охлаждение ледяной водой) и пропускают в жидкость чистый сернистый газ:  $\text{MnO}_2 + 2\text{SO}_2 = \text{MnS}_2\text{O}_6$ . Дитионат остается в растворе. Когда растворение окончится, сливают прозрачный раствор с осадка в чашку и нагревают, затем приливают понемногу насыщенной при нагревании баритовой воды до тех пор, пока пробный фильтрат не будет больше давать осадка  $\text{MnS}$  с желтым сернистым аммонием. В результате реакции  $\text{MnS}_2\text{O}_6 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{BaS}_2\text{O}_6$  получается раствор дитионата бария. Фильтруют и промывают осадок  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  горячей водой. В соединенные фильтраты пропускают углекислый газ до исчезновения щелочной реакции жидкости (вызванной избытком баритовой воды). После повторного фильтрования (в осадке  $\text{BaCO}_3$ ) концентрируют до кристаллизации.

(Надо заметить, что реакция между  $\text{MnO}_2$  и  $\text{SO}_2$  никогда не проходит количественно по вышеприведенному уравнению; всегда получается еще сернокислый марганец:  $\text{MnO}_2 + \text{SO}_2 = \text{MnSO}_4$ , что, конечно, уменьшает выход).

Дитионат бария  $\text{BaS}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образует блестящие ромбические кристаллы, устойчивые на воздухе; при  $18^\circ$  они растворяются в 4,04 вес. воды, а при  $100^\circ$  в 1,1 в. ч.

Чтобы получить дитионат натрия, дитионат бария растворяют в кипящей воде и прибавляют вычисленное количество соды или глауберовой соли:  $\text{BaS}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{BaCO}_3$  или  $\text{BaS}_2\text{O}_6 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 + \text{BaSO}_4$ . Затем фильтруют и концентрируют фильтрат до кристаллизации.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образует крупные бесцветные ромбические кристаллы, которые выветриваются, начиная с  $55^\circ$ . 1 вес. ч. соли при  $16^\circ$  растворяется в 2,1 вес. ч. воды, а при  $100^\circ$  в 1,1 вес. ч.; при кипячении раствор не разлагается.

26. Тритионат калия  $\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6$  (А XIII; С 1) (Berl. Ber. 6, 1873, стр. 1108).

1. По Hertlein'у, готовят из 100 г гипосульфита калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при  $30^\circ$  насыщенный раствор и прибавляют при  $30^\circ$  порциями в 20 см<sup>3</sup> 50 г сернистого газа в виде насыщенного раствора, при чем жидкость окрашивается в лимонно-желтый цвет;  $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 = 2\text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 + \text{S}$ , или  $2\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 = \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 + \text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6$ . По окончании реакции охлаждают и оставляют стоять на холоду в закрытом сосуде. Выпавшие белые кристаллики отделяют от маточного

раствора и отсасывают. Затем перекристаллизовывают 2 или 3 раза из теплой воды и наконец дают кристаллизоваться в эксикаторе.

2. По Spring'у, растворяют 100 г  $K_2SO_3$  в 100 г воды и получают раствор, насыщенный при обыкновенной температуре, переливают его в колбу и прибавляют по каплям 30 г хлористой серы  $S_2Cl_2$ . После каждого прибавления сильно взбалтывают, при чем жидкость разогревается:  $2K_2SO_3 + S_2Cl_2 = 2KCl + K_2S_2O_3 + K_2S_8O_6$ . При постепенном охлаждении при окончании реакции выпадает кристаллический порошок тритионата. Дальше работают так, как указано в способе 1, но без нагревания.

Тритионат калия образует ромбические призмы горько-соленого вкуса, на воздухе он устойчив, растворяется легко. Раствор имеет нейтральную реакцию, но разлагается легко, особенно при нагревании.

Надо заметить, что гипосульфит калия имеет формулу  $K_2S_2O_3 \cdot H_2O$  или  $1\frac{2}{3} H_2O$ , а формула сернистоокислого калия  $K_2SO_3 \cdot 2H_2O$ . Обе соли при 100—120° безводны.

27. Хлористая сера  $S_2Cl_2$  (А III, VI, XII; В II). Пропускают совершенно сухой хлор над расплавленной серой, которая должна быть взята в избытке. Хлор, выходящий из прибора, проходит сначала через промывную склянку с английской серной кислотой, а затем идет снизу вверх через цилиндр, в котором находятся куски пемзы или стеклянные бусы, смоченные серной кислотой, или через U-образную трубку, наполненную ими. Сухой газ проходит после этого через стеклянную трубку в тубус реторты, которая наполнена не больше, чем до половины, черенковой серой, растертой в порошок; подводящая трубка оканчивается около поверхности серы. Шейка реторты вставляется в тубус приемника, хорошо охлаждаемого водой. Из тубуса приемника избыток хлора выходит через стеклянную трубку. Все части прибора должны быть совершенно сухими; влажность не должна проникать и в приемник. Когда весь прибор будет наполнен хлором, расплавляют серу и держат ее при температуре 125—130°. В приемнике собирается красная или красноватая жидкость с отвратительным запахом. Ток хлора должен быть умеренным, но равномерным; работу кончают прежде, чем вся сера войдет в реакцию.

Неочищенная хлористая сера всегда содержит растворенную серу, а при слишком сильном токе хлора—и хлор. Ее можно очистить посредством фракционированной дистилляции, при чем собирают, как главную фракцию, только часть, перегоняющуюся при 138°. Из погона посредством вторичной ректификации получают еще  $S_2Cl_2$ .

Чистая хлористая сера представляет желтую маслообразную жидкость (часто красновато-желтую) с резким неприятным запахом, вызывающим слезы и действующим на слизистые оболочки.  $D=1,7$ . Т. кип. 138°. Разлагается водой по уравнению  $2S_2Cl_2 + 2H_2O = SO_2 + 4HCl + 3S$ , поэтому во влажном воздухе дымит. Т. замерзания — 75°.

28. Хлористый тионил.  $SOCl_2$  (А III; С II, XIII). По Schiff'у, 50 г пятихлористого фосфора  $PCl_5$  помещают в колбу и закрывают последнюю пробкой, через которую проходят трубка, подводящая газ, и обратный холодильник. Пропускают чистый, совершенно сухой сернистый газ. Происходит разогревание, и большая часть хлори-

стого фосфора плавится. Незадолго до окончания реакции следует умеренно нагревать и часто взбалтывать. Если в колбе еще имеется жидкость, прекращают приток сернистого газа и вместо первоначальной пробки вставляют пробку с отводной трубкой для дистилляции и термометром. К отводной трубке присоединяют холодильник с приемником и начинают фракционированную дистилляцию. В результате происходящей химической реакции ( $\text{PCl}_5 + \text{SO}_2 = \text{POCl}_3 + \text{SOCl}_2$ ) получаются хлорокись фосфора с т. кип.  $107,5^\circ$  и хлористый тионил с т. кип.  $78,8^\circ$ . Обе фракции собирают отдельно. Хлористый тионил содержит обыкновенно в растворе сернистый газ; поэтому его долго нагревают с обратным холодильником и затем перегоняют. Получают приблизительно 14 г  $\text{SOCl}_2$  (вместо 28,5 г).

Хлористый тионил представляет собою бесцветную сильно светлорассеивающую жидкость с удушающим запахом, разлагается водой. Поэтому все употребляемые реактивы и приборы должны быть совершенно сухими.

**29. Хлористый сульфурил  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  (A III, VI; C II, XIII).** По Schulze (Journ. f. prakt. Chemie 132, 1881, стр. 169, 351), основная реакция проходит по уравнению  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$ . Особенно легко она идет в присутствии камфары  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , которая является в этом случае катализатором. Если подействовать сернистым газом на камфару, она делается жидкой и поглощает большое количество  $\text{SO}_2$  (1 г камфары при  $0^\circ$  поглощает 0,7—0,9 г  $\text{SO}_2$ ). Этот как бы сжиженный сернистый газ энергично соединяется с хлором; получается раствор камфары в хлористом сульфуриле, который подвергают фракционированию.

В небольшую взвешенную колбу помещают 10 г крупно растолченной камфары и закрывают колбу пробкой с двумя трубками — подводящей газ и отводящей его; первая должна доходить почти до дна. Колбу охлаждают до  $0^\circ$  (охлаждение ледяной водой). Пропускают медленный ток чистого, совершенно сухого сернистого газа до прекращения абсорбции. После этого пропускание сернистого газа прекращают и медленно пропускают совершенно сухой хлор до тех пор, пока жидкость в колбе окрасится в зеленый цвет. Прекращают ток хлора и снова пропускают  $\text{SO}_2$ . Таким образом поступают до тех пор, пока вес колбы увеличится приблизительно на 30 г. Затем трубку, приводящую газ в колбу, соединяют с вилкообразной трубкой и пропускают одновременно сернистый газ и хлор, регулируя скорость их поступления таким образом, чтобы жидкость не окрашивалась в зеленый цвет.

Когда хлористого сульфурила получится достаточное количество, колбу отъединяют и закрывают пробкой, через которую проходит трубочка, соединенная с холодильником и приемником. Фракцию, перегоняющуюся в пределах  $68—72^\circ$ , собирают отдельно и перегоняют ее еще раз, при чем собирают дистиллат при  $69—70^\circ$ . Когда капля дистиллата будет растворяться в воде, не давая никакой мути, хлористый сульфурил можно считать очищенным; в противном случае имеется примесь камфары, и дистилляцию следует повторить.

По способу Pone (Chem. Zentrbl. 1924, 1, стр. 2080),  $\text{SO}_2$  и  $\text{Cl}_2$  могут реагировать непосредственно, если их пропустить при  $30^\circ$  над углем; уголь должен быть активирован, для чего костяной уголь, напр., кипя-

тят с соляной кислотой (при этом растворяется фосфорнокислый кальций), фильтруют, промывают, сушат на песчаной бане и прокаливают. 5 г такого угля помещают в U-образную трубку с нижним стоком, которую охлаждают водой до 30°. Пропускают смесь равных объемов совершенно сухих хлора и сернистого газа над углем и получают до 30 кг  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , прежде чем уголь перестанет действовать. Хлористый сульфурил представляет собою прозрачную, как вода, жидкость с очень резким запахом; дымит во влажном воздухе. Вода разлагает  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  по уравнению:  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ; особенно легко происходит это разложение при повышенной температуре.

**30. Очистка сероуглерода (А VII; В II, IV, XIII).** Неочищенный сероуглерод желтого цвета и пахнет в высшей степени неприятно. Он содержит 8—12% растворенной серы, небольшие количества  $\text{H}_2\text{S}$  и органических сульфидов и бурый моносulfид углерода. Будучи очищен техническим способом, сероуглерод уже не содержит вышеуказанных примесей, он бесцветен или бледножелт и не имеет неприятного запаха. При стоянии на солнечном свете происходит разложение, с выделением серы ( $\text{CS}_2 = \text{CS} + \text{S}$ ), и для химических целей сероуглерод должен быть снова очищен. Очистка производится следующим способом: 1. Свободную серу удаляют, взбалтывая со ртутью, сулемой, сернокислой ртутью и т. д. — 2. Соединения серы, особенно органические, лучше всего удалять посредством окисления, например, марганцевокислым калием (Sidot) или дымящей азотной кислотой (Friedberg). — 3. Чтобы высушить,  $\text{CS}_2$  нагревают некоторое время с обратным холодильником над зерненным хлористым кальцием или кусками жженой извести, величиною с горох. При очень небольшом содержании влаги можно применять безводную сернокислую медь (белую  $\text{CuSO}_4$ ). — 4. После каждой очистки производят фракционированную дистилляцию.

Неочищенный  $\text{CS}_2$  прежде всего подвергают медленной перегонке, при чем собирают фракцию только в пределах 46—48°, и очищают ее.

**Очистка.** 500 см<sup>3</sup>  $\text{CS}_2$  (приблизительно 640 г) взбалтывают полчаса с 5—6 см<sup>3</sup> ртути (70—80 г) в хорошо закрывающейся и наполненной только до половины склянке. После этого отфильтровывают небольшую пробу и взбалтывают ее 10 мин. с каплей ртути. Если при этом не выпадает осадка сернистой ртути, всю жидкость профильтровывают в делительную воронку так, чтобы она была наполнена самое большее наполовину. Прибавляют 50 см<sup>3</sup> 10%-вого раствора  $\text{KMnO}_4$  и сильно взбалтывают 15 мин., после чего осадку дают спокойно осесть. Если верхний водный слой жидкости не имеет ясной вишневокрасной окраски, сероуглерод сливают, моют воронку, снова вливают сероуглерод и снова взбалтывают его с 50 см<sup>3</sup>  $\text{KMnO}_4$ . Так поступают до тех пор, пока водный слой жидкости перестанет обесцвечиваться. Сера органических соединений восстанавливает марганцевокислый калий по уравнению:  $2\text{KMnO}_4 + \text{S} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnO}_2$ . Сероуглерод отфильтровывают через сухой фильтр в дистилляционную колбу, в которой находится 30 г крупнозернистого  $\text{CaCl}_2$ . Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают ее на водяной бане так, чтобы сероуглерод медленно кипел. Через

полчаса после начала кипения снимают колбу с водяной бани, дают ей охладиться и заменяют обратный холодильник холодильником обыкновенным, а в пробку колбы вставляют термометр; можно также перелить сероуглерод для дистилляции в колбу, которая имеет термометр и соединена с холодильником. Перегоняют сероуглерод, нагревая его на водяной бане, и собирают фракцию, переходящую при  $47,9^{\circ}$  отдельно (фракция, перегоняющаяся до и после этой температуры, соединяют с неочищенным сероуглеродом). Работать следует в месте, защищенном от солнечного света. Сохраняют чистый сероуглерод в темноте или в склянке из темного стекла.

*Испытание.*—1. Чистый сероуглерод испаряется при обыкновенной температуре без всякого остатка.—2. При взбалтывании со ртутью на ртути не должен получаться темный, порошкообразный валик  $\text{HgS}$ .—3. Углекислый свинец при взбалтывании с сероуглеродом не должен окрашиваться в бурый или черный цвет.—4. Безводная сернокислая медь  $\text{CuSO}_4$  (белая) при стоянии в течение нескольких часов с  $\text{CS}_2$  не должна делаться голубой.—5. Вода после взбалтывания с  $\text{CS}_2$  не должна иметь кислой реакции ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

*Свойства.* Бесцветная жидкость с эфирным запахом, несколько напоминающим запах хлороформа, с сильным светопреломлением. Уд. вес 1,292 при  $0^{\circ}$ , или 1,266 при  $20^{\circ}$ . Т. кип.  $47,9^{\circ}$  при 756 мм. Сероуглерод летуч уже при обыкновенной температуре, и пары его тяжелее воздуха. Температура воспламенения приблизительно  $150^{\circ}$ . В воде растворяется очень мало (в 1 л воды при  $0^{\circ}$  растворяется 2,04 г, а при  $15^{\circ}$  1,87 г  $\text{CS}_2$ ); растворяет следы воды. В спирте, эфире, маслах и т. д. растворяется во всех отношениях. Огнеопасен.

## Азот

31. Получение насыщенного раствора аммиака (А III). Требуется насытить аммиаком при  $15^{\circ}$  125 г воды. В 1 г воды растворяется при  $15^{\circ}$  приблизительно 0,58 г аммиака 1 л  $\text{NH}_3$  весит 0,7708 г при  $0^{\circ}$ . Аммиак может быть получен при кипячении продажного раствора аммиака (целесообразно прибавить немного сухого едкого натра или извести), или при кипячении аммонийной соли с едким натром (или известковым молоком), или при нагревании смеси сухого нашатыря и гашеной извести на песчаной бане. Лучше всего брать 1 вес. ч.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (сухой порошок) и 2 вес. ч. гашеной извести; смесь помещают в колбу и приливают столько воды, чтобы получилась густая масса. Сейчас же закрывают колбу пробкой, в которую вставлена газопроводная трубка, соединенная с прибором для высушивания. Затем нагревают колбу на водяной бане. В качестве прибора для высушивания берут колонку с известью и пропускают в нее газ сверху. Выходя снизу, газ идет сначала через трубку, где задерживается увлеченная пылеобразная гашеная известь, а затем он проходит в абсорбционный прибор. Последний должен быть устроен таким образом, чтобы невозможно было обратное втягивание жидкости в сушильную колонку (при уменьшении давления в приборе для выделения газа). Поэтому газ пропускают не

в воду, но над ней; воду наливают или в трубку Peligot или в аналогичный прибор, величина которого должна быть выбрана соответственно количеству жидкости. Лучше всего взять два пустых сосуда, в больший из них налить большую часть воды (75 — 100 г); остальную часть воды (25 — 50 г) наливают во второй сосуд. Асорбционный прибор следует охлаждать продолжительно до 15°. Об окончании реакции узнают по многочисленным пузырькам газа, которые проходят через жидкость, не поглощаясь, а также по увеличению веса прибора, которое должно соответствовать вычисленному количеству аммиака. Так как потери при работе неизбежны, реакционной смеси следует взять приблизительно на 20 % более, чем вычислено. Насыщенный раствор при 15° имеет уд. вес 0,88 и является 36,7%-ным. Раствор  $\text{NH}_3$  в воде называется в аптеках нашатырным спиртом и содержит приблизительно 10 %  $\text{NH}_3$ .

32. Серноокислый гидразин  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  (В III, С XIII). *Способ Рашига* (Berl. Ber. 40, 1907, стр. 4588; Chem. Zeit. 1907, стр. 926; 1908 Rep., стр. 25). а) Исходные продукты: 200 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора аммиака, 5 см<sup>3</sup> 1%-ного раствора клея, 100 см<sup>3</sup> нормального раствора хлорноватистокислого натрия. Раствор хлорноватистокислого натрия готовят, как указано в работе № 4. Нормальным называют раствор, содержащий в 1 л грамм-молекулу  $\text{NaClO}$ . Вычисляют по уравнению  $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$  количество едкого натра, которое следует растворить в 100 см<sup>3</sup>, чтобы при насыщении хлором (охлаждение охлаждающей смесью) получить нормальный раствор хлорноватистокислого натрия. Реакцию можно считать оконченной, когда вес раствора будет равен весу щелочи + вес вычисленного количества хлора.

В колбу на 1 л помещают 200 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора  $\text{NH}_3$  (при 15° уд. вес 0,9756, содержание  $\text{NH}_3$  37 г) прибавляют 5 см<sup>3</sup> 1%-ного раствора клея, раствор хлорноватистокислого натрия и сейчас же нагревают до кипения. Реакция идет по уравнению:  $\text{NaClO} + 2\text{NH}_3 = \text{NaOH} + \text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_3$ ;  $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_3 = \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl}$ .

Сильно кипятят в продолжение получаса, при чем избыток аммиака улетучивается, и объем жидкости уменьшается вследствие испарения приблизительно на половину первоначального объема. Быстро охлаждают холодной водой и прибавляют 20 см<sup>3</sup> разбавленной серной кислоты:  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ . Выпадает густой осадок серноокислого гидразина, который отсасывают, промывают и сушат. Выход 4—5 г серноокислого гидразина.

Монохлорамины  $\text{NH}_2\text{Cl}$  легко реагирует с едким натром, образующимся при его получении:  $3\text{NH}_2\text{Cl} + 2\text{NaOH} = 2\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$ . Азот выделяется и бывает заметен. Главным образом для того, чтобы замедлить эту реакцию, прибавляют раствор клея (или раствор желатины, белка, казеина и т. д.), вследствие чего вязкость раствора увеличивается. Серной кислоты следует прибавить такое количество, чтобы ее хватило и для нейтрализации имеющегося едкого натра. Для удаления побочных продуктов реакции и избытка реактивов серноокислый гидразин промывают холодной водой, в которой он растворяется очень мало (100 г воды 22° растворяют 3 г серноокислого гидразина).

б) (Способ, применяемый в лаборатории автора). 100 см<sup>3</sup> воды + 40 г NaOH насыщают хлором при 0°; полученный раствор хлорноватистокислого натрия оставляют стоять 24 часа в неплотно закрытой склянке, чтобы выделился избыток хлора. К 100 см<sup>3</sup> раствора прибавляют 200 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора NH<sub>3</sub> и 3 г желатины, растворенной в воде, и сейчас же нагревают на газовой печи до кипения. Через 40 мин. быстро охлаждают до 0° и затем прибавляют 100 см<sup>3</sup> разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:10). Сейчас же выпадает объемистый кристаллический осадок, который отсасывают и промывают два раза холодной водой. Если присутствуют еще хлористые соли, перекристаллизовывают из горячей воды. Получают около 5,3 г сернокислого гидразина.

Сернокислый гидразин образует блестящие таблицы или длинные иглы, которые плавятся при 254°, разлагаясь. Трудно растворяются в холодной воде, легче в горячей, в спирте не растворяются. Водный раствор сернокислого гидразина осаждает серебро из раствора азотнокислого серебра (большую часть в виде зеркала), а из раствора Фелинга при нагревании осаждает закись меди или медь, следовательно, действует как энергичный восстановитель.

33. Азотная кислота HNO<sub>3</sub> (В II, X, XIII). Азотную кислоту получают, нагревая азотнокислые соли с английской серной кислотой и сгущая выделяющиеся пары в хорошо охлажденном приемнике. Обыкновенно исходят из азотнокислого калия или натрия:  $KNO_3 + H_2SO_4 = KHSO_4 + HNO_3$  или  $NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$ . Селитра, с которой работают, должна быть чистой (особенно не должна быть хлора) и сухой. Прибор состоит из реторты с тубусом и приемника, также с тубусом. Реторту наполняют на одну треть селитрой; горло ее должно доходить почти до шарообразной части приемника, в горле которого ее укрепляют при помощи пробки. Неудавшиеся сгуститься пары выделяются из тубуса приемника через трубку в тягу. Приемник охлаждают при помощи сильного тока воды.

После того, как селитра будет положена в реторту, приливают английскую серную кислоту (приблизительно на 3% больше теоретического), закрывают тубус стеклянной пробкой и выжидают, когда селитра будет смочена кислотой совершенно равномерно. После этого нагревают непосредственно пламенем горелки, при чем величину пламени увеличивают очень постепенно. Точка кипения азотной кислоты 86°, но энергичная реакция между селитрой и серной кислотой начинается только между 100—110°. По этой причине небольшая часть азотной кислоты разлагается по уравнению  $2HNO_3 = H_2O + O + N_2O_4$  (или  $2NO_2$ ), и получающаяся четырехокись азота частично растворяется в перегнавшейся азотной кислоте, окрашивая ее в желтый или красноватый цвет. Когда в реторте останется прозрачная желтая жидкость, и капли дистиллата из горла реторты будут стекать редко, реакцию можно считать законченной.

Сейчас же берут реторту, открывают тубус и выливают содержащее на холодную чистую изразцовую пластинку или в никелевую чашку, которая плавает в холодной воде. Небольшую пробу бледно-желтой застывшей кислой сернокислой соли испытывают на содержание азотнокислой соли. Если таковая присутствует, нагревают расплавленное вещество долгое время в тигле, но не сильно,



потому что при красном калении кистая сернокислая соль разлагается на среднюю соль и серную кислоту. Кислую соль можно очистить тоже посредством растворения и преципитации, но при этом не надо кипятить, так как иначе выпадет глауберова соль. Очень тщательно высушивают приемник и выливают  $\text{HNO}_3$  во взвешенную склянку со стеклянной пробкой, после чего снова взвешивают и испытывают  $\text{HNO}_3$  на содержание  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После повторного взвешивания ставят склянку на водяную баню, нагретую до  $50-60^\circ$ , и пропускают через  $\text{HNO}_3$  ток сухого воздуха или чистую  $\text{CO}_2$ . После того как азотная кислота делается совершенно бесцветной, снимают склянку с водяной бани, дают ей охладиться и снова взвешивают. Концентрацию азотной кислоты (90—98%) определяют при помощи пикнометра; выход надо вычислять на абсолютную азотную кислоту. Азотная кислота фармакопей является 24,8 — 25%-ной, дымящая по меньшей мере 86%-ной, неочищенная 61—65%-ной.

34. Азотная кислота и сернокислый аммоний из азотнокислого аммония (В II, X; А I). По герм. пат. Österreichisch Verein f. chem. u. metallurg. Produktion in Aussig, из азотнокислого аммония можно выделить всю азотную кислоту посредством нагревания с избытком  $\text{H}_2\text{SO}_4$  приблизительно до  $120^\circ$ ; в качестве ценного побочного продукта при этом получается сернокислый аммоний. Но надо помнить, что азотнокислый аммоний уже при  $150^\circ$  разлагается по уравнению  $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ , при чем иногда это разложение происходит внезапно со взрывом (Chem.-Ztg. 1915, стр. 2). Азотнокислый аммоний должен быть совершенно сухим и не содержащим  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; лучше всего брать свежесплавленную соль. Прибор и выполнение реакции остаются те же, что и при работе № 33; реакция протекает по уравнению  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3$ . Получающаяся  $\text{HNO}_3$  содержит окислов азота более, чем полученная при работе № 33, и большею частью бывает не крепче 75%.

Вещество, остающееся в реторте, нагревают до разложения всей азотнокислой соли, при чем, конечно, надо помнить, что  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  также изменяется при нагревании. После этого растворяют остаток в воде и концентрируют, при чем к жидкости прибавляют аммиак. Сервокислый аммоний выделяют в осадок преципитацией.

35. Очистка и концентрирование азотной кислоты (В II, XIII). Азотную кислоту очищают посредством осторожной и медленной дистилляции, при чем собирают только фракцию, которая при испытании окажется чистой. При концентрировании к  $\text{HNO}_3$  прибавляют конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которая связывает воду и удерживает ее при последующей дистилляции.

В заключение испытывают кислоту на содержание примесей (главным образом на  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) и определяют ее уд. вес.

Прибор состоит из реторты, холодильника и приемника. Реторту целесообразно укрепить в глубокой песчаной бане таким образом, чтобы ее горло было направлено косо вверх. Этим способом разбрызгивание делается невозможным. С холодильником реторту лучше всего соединять при помощи коленчатой трубки, припаянной к горлу реторты. Реторту наполняют на две трети кислотой и

медленно нагревают. Первые порции дистиллата могут быть нечислыми, в чем убеждаются посредством соответствующего испытания (собирают несколько капель в пробирку, сильно разбавляют водой и действуют раствором  $\text{AgNO}_3$ ). Если дистиллат не содержит  $\text{HCl}$ , его собирают в приготовленную склянку до тех пор, пока в реторте останется  $\frac{1}{6}$  первоначального объема. Когда азотная кислота содержит значительное количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , к ней прибавляют отвешенное количество селитры, при реакции с которой получается сернокислая соль и азотная кислота.

Чтобы одновременно с очисткой произвести и обезвоживание  $\text{HNO}_3$ , к ней прибавляют 1—2 объема чистой конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В общем работа остается та же, что была уже описана; контролируют ее через испытание дистиллата на чистоту в начале и в конце работы.

Для обнаружения в  $\text{HNO}_3$  следов  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$  прибавляют к ней соответствующие реактивы, выпаривают на паровой бане досуха и остаток растворяют в воде. Если кислота была чистая, не получается и следов мути. Очищенная кислота должна быть бесцветна; если этого нет, ее следует очистить, как указано в работе № 33, от растворенных окислов азота.

36. Красная дымящая азотная кислота (В II, X). Красная дымящая азотная кислота представляет собой раствор  $\text{N}_2\text{O}_4$  в  $\text{HNO}_3$ . Получается она по уравнениям:

а)  $2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaNO}_3 + \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3$ ; температура реакции  $100—110^\circ$ ; б)  $\text{NaNO}_3 + \text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ ; температура реакции  $150—170^\circ$ ; в) главным образом во время реакции б) значительная часть  $\text{HNO}_3$  разлагается:  $2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{O} + 2\text{NO}_2$ ; выделяющаяся двуокись азота растворяется в кислоте, получающейся по уравнению а) и частично также по б) и окрашивает ее в красный цвет. Общее уравнение можно написать, например, таким образом:  $12\text{NaNO}_3 + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = 6\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{O} + (\text{H}_2\text{O} + 10\text{HNO}_3 + \text{N}_2\text{O}_4)$ , получается красная дымящая азотная кислота с 85,14%  $\text{HNO}_3$  + 12,43%  $\text{N}_2\text{O}_4$  + 2,43%  $\text{H}_2\text{O}$ , если не произошло никаких потерь  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Получают красную дымящую  $\text{HNO}_3$  в общем аналогично получению кислоты обычной (см. работу № 33). Но в последнем случае вскипание происходит значительно сильнее, вследствие чего реторта должна быть большего размера. Перед окончанием реакции температура сильно поднимается, часто до  $300^\circ$  (когда исходят из калийной селитры), потому что средние сернокислые соли имеют более высокую температуру плавления, чем кислые. Поэтому надо брать реторту из хорошего прочного стекла. Затем, так как в этом случае желательно образование окислов азота, особенно медленное и осторожное нагревание не является необходимым. Остаток, получающийся в реторте, если он жидкий, выливают и (после застывания) очищают посредством перекристаллизации. Крепость кислоты определяют посредством пикнометра, который должен хорошо закрываться, потому что красная дымящая  $\text{HNO}_3$  выделяет на воздухе окислы азота.

37. Жидкая четырехокись азота  $\text{N}_2\text{O}_4$  (А XII; В III; С II). Совершенно сухой, растолченный в тонкий порошок азотнокислый свинец смешивают с равным объемом прокаленного песка (морского песка) и

помещают смесь в тугоплавкую реторту. При нагревании выделяются красные газы и пары, состоящие главным образом из двуокси азота:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{PbO} + \text{O} + 2\text{NO}_2$ . Газы отводят по трубке в сосуд для сгущения, лучше всего в трубку для запаривания, которая находится в охлаждающей смеси. Трубочка, подводящая газ, так же как и трубочка, отводящая его, укреплены в трубке для сгущения при помощи пробок; первая доходит почти до самого дна. Дальше можно поступать двумя способами: а) Сначала получается жидкость, окрашенная в зеленоватый цвет вследствие содержания  $\text{N}_2\text{O}_3$ ; через некоторое время меняют приемник и собирают бесцветную или желтую жидкость. б) Сгущают весь газ и получают зеленую жидкость. Когда жидкости будет собрано достаточное количество, приемник отсоединяют от реторты и пропускают кислород:  $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{O} = \text{N}_2\text{O}_4$ . Полученную жидкость перегоняют. Для этого закрывают трубочку, подводящую газ, трубочку же, отводящую газ, соединяют с сухой трубкой, в которой находится стеклянная вата с  $\text{P}_2\text{O}_5$ . За этой осушительной трубкой следует вторая трубка для сгущения, находящаяся в охлаждающей смеси. Первую трубку для сгущения вынимают из охлаждающей смеси и нагревают через некоторое время теплой водой.  $\text{NO}_2$  перегоняется из первой трубки во вторую, и теперь она является уже чистой.

$\text{N}_2\text{O}_4$  можно получить, обливая конц.  $\text{HNO}_3$  куски  $\text{As}_2\text{O}_3$  величиною с горошину, но при этом надо хорошо сушить. По окончании работы приемник, пока он еще стоит в охлаждающей смеси, следует запаять на паяльной горелке.

$\text{N}_2\text{O}_4$  при обыкновенной температуре желтого цвета, а при  $-20^\circ$  бесцветна. Точка кипения  $26^\circ$ . При действии воды она разлагается, при чем сначала появляется зеленое окрашивание жидкости:  $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$ . Надо заметить, что четырехокись азота устойчива при температуре не выше  $0^\circ$ , а двуокись  $\text{NO}_2$  устойчива и выше  $150^\circ$ . Эти соединения называют перекисью азота, а иногда азотноватистым ангидридом.

## Фосфор

38. Треххлористый фосфор  $\text{PCl}_3$  (А III; В II, VI). а) *Способ Михаелиса* (Michaelis). Колбу или реторту наполняют не больше, чем до половины, совершенно сухими кусками желтого фосфора. Целесообразно перед тем, как будет положен фосфор, наполнить колбу углекислым газом. В колбу вставляют трубку, подводящую хлор, и соединяют колбу с обратным холодильником, а реторту — с хорошо охлаждаемым приемником. Приготавливают два прибора для выделения хлора, чтобы, когда прекратится выделение хлора из одного прибора, можно было бы быстро заменить его другим; так как ток хлора должен быть сильным и непрерывным. Хлор следует сушить самым тщательным образом. Когда прибор для выделения хлора, промывной и высушивающий приборы будут наполнены хлором, присоединяют колбу, в которой пойдет реакция, и сейчас же опускают ее в чашку с горячей водой, чтобы расплавить

фосфор. После того как фосфор расплавится, нагревание уже не является необходимым. Расстояние между нижним концом трубки, подводящей хлор, и поверхностью фосфора должно быть регулируется таким образом, чтобы верхняя часть сосуда, в котором идет реакция, оставалась прозрачной. При правильном расстоянии фосфор сгорает бледным зеленовато-желтым пламенем без образования паров фосфора или пятихлористого фосфора. Когда реакция будет закончена, колбу или реторту нагревают очень осторожно, не прекращая тока хлора, непосредственно пламенем горелки, чтобы ввести в реакцию с хлором остатки фосфора и перевести в приемник весь  $\text{PCl}_3$ . Если работали с колбой, обратный холодильник заменяют обыкновенным и перегоняют  $\text{PCl}_3$  в приемник.

б) *Способ Греббе (Graebe)*. Колбу, имеющую на горле боковой тубус, направленный вверх (его можно заменить обратным холодильником), закрывают пробкой, через которую почти до дна проходит широкая трех-оленчатая трубка. Через горизонтальное колено этой трубки хлор входит; вертикальная часть закрыта наверху пробкой; через трубку свободно проходит толстая проволока или стеклянная палочка, которая может быть опущена до нижнего конца вертикальной трубки. В колбу помещают красный фосфор (например, 50 г) и приливают готовый  $\text{PCl}_3$  (50 г). Трубка, подводящая хлор, должна быть опущена на несколько миллиметров ниже поверхности жидкости. Получают хлор и ведут дальнейшую работу, как по способу а). Если получается  $\text{PCl}_3$ , трубка, подводящая газ, легко закупоривается, и тогда ее прочищают проволокой или стеклянной палочкой.

В обоих случаях  $\text{PCl}_3$  содержит обыкновенно некоторое количество фосфора, и поэтому полученный продукт должен быть подвергнут очистке. Точка кипения  $\text{PCl}_3$  73,8 — 76°.  $\text{PCl}_3$  — бесцветная, легко подвижная жидкость, дымит на воздухе, вызывает слезы на глазах. Вода или спирт разлагают треххлористый фосфор; уравнение полного разложения:  $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{P}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ . Растворяется в спирте и в сероуглероде.

39. **Пятихлористый фосфор  $\text{PCl}_5$  (А II, III; В VI)**. а) Совершенно сухой хлор пропускают над нагретым красным фосфором (15—20 г). Фосфор помещают или в трубку с шариком, который лежит на песчаной бане, или в несколько фарфоровых лодочек, которые вставляют в тугоплавную трубку и нагревают в печи для трубок. Свободный конец трубки соединяют в обоих случаях с приемником при помощи корковой пробки; в качестве приемника берут банку, в которой будет сохраняться  $\text{PCl}_5$ . Через второе отверстие пробки проходит газоотводная трубка, которая опускается в банку довольно глубоко, и вставляют его в короткую пробирку, чтобы воспрепятствовать закупориванию отводной трубки. Наполняют весь прибор сухим хлором и сейчас же начинают нагревание фосфора. Сначала получается некоторое количество  $\text{PCl}_3$ ; чтобы его сгустить, приемник вначале охлаждают; в дальнейшем охлаждение не требуется.  $\text{PCl}_3$  переходит в  $\text{PCl}_5$ . По окончании реакции вытесняют хлор из приемника сухой  $\text{CO}_2$  и сейчас же закрывают герметично банку (заливают парафином).

б) Пропускают сухой хлор в  $\text{PCl}_5$ . Трубочка, подводящая газ, должна быть широкой; ее опускают в жидкость, находящуюся в баночке с достаточно широким горлом. Постепенно жидкость делается все более густой, вследствие чего следует часто мешать стеклянной палочкой. Реакцию можно считать оконченной, когда содержимое баночки будет совершенно сухим, белым и кристаллическим.

с) Желтый фосфор растворяют в сероуглероде (1 г Р на 4 см<sup>3</sup>  $\text{CS}_2$ ), который должен быть совершенно сухим, умеренно охлаждаю раствор водой и пропускают совершенно сухой хлор. Сначала получается  $\text{PCl}_3$ , растворимый в  $\text{CS}_2$ , затем  $\text{PCl}_5$ , постепенно выпадающий из раствора в виде белой массы. Когда выделение твердого вещества закончится, прекращают пропускание хлора и отгоняют весь сероуглерод, нагревая на водяной бане и пропуская под конец ток сухого углекислого газа.

$\text{PCl}_5$  представляет собою белое или бледно желтое кристаллическое вещество, которое притягивает на воздухе влагу и при этом гидролитически расщепляется. Начиная со 100° возгорается, но кипит только при 160—165°, частично разлагаясь; при 300° происходит полное разложение. Сохранять  $\text{PCl}_5$  следует в герметически закрытых, совершенно сухих сосудах (пробку смазывают вазелином или заливают парафином).

40. Ортофосфорная кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (А IV, XIII; В IV, XII, XIII).

а) Из пятиокиси фосфора. Растворяют  $\text{P}_2\text{O}_5$  в воде, при чем получают  $\text{HPO}_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а также некоторое количество  $\text{H}_3\text{PO}_3$ . Если нагреть раствор на песчаной бане до 200°, фосфористая кислота будет действовать как восстановитель и выделит некоторое количество присутствующего мышьяка в осадок; выделяется также и некоторое количество фосфористого водорода  $\text{PH}_3$ . Разбавляют раствор и отфильтровывают осадок. Небольшую часть фильтрата сохраняют, не производя с ней никаких реакций. Остальную часть раствора кипятят с  $\text{HNO}_3$ , чтобы присутствующее еще некоторое количество  $\text{H}_3\text{PO}_3$  или образовавшуюся при нагревании  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  превратить в  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Если при этом будет взято слишком много  $\text{HNO}_3$ , прибавляют оставленную часть раствора и еще раз кипятят. Получают очень чистый раствор фосфорной кислоты.

б) Из желтого фосфора. Способ Виттштока (Wittstock). Желтый фосфор помещают в реторту с охлаждаемым приемником и обливают  $\text{HNO}_3$  с уд. в. не больше 1,2 (32,36%). Количество  $\text{HNO}_3$  берут такое, чтобы на 1 вес. ч. фосфора приходилось 13—16 вес. ч.  $\text{HNO}_3$  этой концентрации. Реторту нагревают, при чем главная реакция идет по уравнению:  $2\text{P} + 4\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{NO} + \text{NO}_2$ . Вначале образуется некоторое количество  $\text{H}_3\text{PO}_3$  и  $\text{PH}_3$ . В приемник переходят и сгущаются в нем  $\text{HNO}_3$ , окислы азота и  $\text{PH}_3$ . Этот дистиллат выливают время от времени обратно в реторту. Работа продолжается довольно долго. Когда окислится весь фосфор, переговаривают  $\text{HNO}_3$  в приемник, в реторте остается раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Реакция  $\text{HNO}_3$  с фосфором идет значительно энергичнее, если прибавить в качестве катализатора некоторое количество иода (на 50 г фосфора приблизительно 0,3 г иода). В этом случае при отгонке  $\text{HNO}_3$  в приемник будет переходить и иод.

Когда работают без прибавления иода, вместо реторты с приемником можно брать соответствующий сосуд с обратным холодильником.

с) *Из красного фосфора.* Красный фосфор помещают в большую колбу, приливают некоторое количество воды и затем прибавляют постепенно небольшими количествами конц.  $\text{HNO}_3$ . После каждой введенной порции происходит сильная реакция; выжидают, когда она закончится, и только после этого прибавляют новую порцию кислоты. Когда будет прилита вся  $\text{HNO}_3$ , ставят колбу на нагретую водяную баню и наблюдают, происходит ли реакция при новом прибавлении  $\text{HNO}_3$ . Если этого нет, нагревают до прекращения выделения окислов азота, затем разбавляют водой и фильтруют.

Работа по способу с) идет быстрее, чем по способу б), но, так как красный фосфор часто бывает очень нечист, фосфорная кислота получается загрязненная. Например, она часто содержит железо.

д) *Из фосфорнокислого натрия. Способ Ватсона* (Watson, Chem. Zentralbl. 1892, I, стр. 809). Обезвоживают  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  (оставляют на несколько дней стоять в эксикаторе над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или очень медленно нагревают до  $200^\circ$ ) и готовят при  $15^\circ$  насыщенный раствор этой соли: 100 г воды растворяют при  $15^\circ$  5,8 г  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Раствор насыщают при  $15^\circ$  сухим хлористоводородным газом до получения дымящей  $\text{HCl}$ . Раствор охлаждают;  $\text{HCl}$  входит через воронку, которую опускают под поверхность жидкости. Когда реакция будет закончена, фильтруют и отсасывают от выпавшей поваренной соли, которая в дымящей соляной кислоте почти нерастворима ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$ ). Фильтрат концентрируют на водяной бане, при чем снова выпадает поваренная соль. Когда жидкость сделается густой как сироп, ей дают совершенно охладиться и обрабатывают ее на холоду равным объемом абсолютного спирта, в котором  $\text{NaCl}$  почти нерастворим. Фильтруют и медленно отгоняют из фильтрата спирт. Оставшийся раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$  испытывают на содержание  $\text{NaCl}$ .

Выпадающая при этом способе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  часто бывает бурого цвета, что объясняется химическим взаимодействием ее со спиртом.

Далее раствор  $\text{H}_3\text{PO}_4$  испытывают на содержание: 1)  $\text{HNO}_3$ , 2)  $\text{H}_2\text{PO}_3$  (нагреванием с  $\text{HgCl}_2$  или с раствором  $\text{AgNO}_3$ ), 3)  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и  $\text{HPO}_3$ , на последнюю делают пробу раствором белка, 4) на мышьяк хлористым оловом 5) на мышьяк и тяжелые металлы посредством  $\text{H}_2\text{S}$ , 6) на  $\text{Fe}^{+++}$  желтой кровяной солью. Если при пропускании  $\text{H}_2\text{S}$  в теплый раствор получается осадок, раствор переливают в закрывающуюся склянку, нагревают, пропускают  $\text{H}_2\text{S}$  до насыщения, после чего оставляют стоять закрытую склянку 2 дня. Затем берут пробу фильтрата и испытывают на полную осаждения. Если полнота осаждения достигнута, фильтруют и  $\text{H}_2\text{S}$  удаляют нагреванием.

Раствор фосфорной кислоты концентрируют на песчаной бане, при чем температуру поднимают медленно и держат при  $150^\circ$  до полного выделения воды. Внешним признаком окончания испарения воды является внезапное прекращение кипения и разбрызги-

вания, в то время как выделяющийся дым указывает на начинающееся превращение ортофосфорной кислоты в пиррофосфорную.

Наибольшая концентрация, при которой получаются еще кристаллы, достигается при  $D = 1,85$ ; достаточно быстро происходит выделение кристаллов из раствора  $D = 1,75$  (88,85%  $H_3PO_4$ ) при внесении уже готового кристалла. Легко получают кристаллы при концентрировании в вакууме. Обычно выпадает мелко кристаллический осадок.

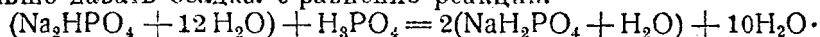
Когда фосфорная кислота при выпаривании окрашивается в бурый или черный цвет, это указывает на содержание в ней органического вещества, которое обугливается фосфорной кислотой вследствие большой ее гигроскопичности. В этом случае сиропобразную жидкость снова разбавляют и фильтруют; если же это не приведет к цели, то к горячему разбавленному раствору прибавляют порошок древесного угля и кипятят с ним долгое время. После этого фильтруют и тщательно промывают древесный уголь горячей водой. В некоторых случаях превращают сиропобразную фосфорную кислоту посредством долгого нагревания до  $300^\circ$  в метакислоту, при чем органическое вещество разлагается с выделением угля. Растворяют в воде, фильтруют и превращают фильтрат при кипячении с  $HNO_3$  снова в ортокислоту. Наконец, можно еще прибавить к разбавленному бурому раствору небольшое количество трехоксида мышьяка, нагреть до кипения и насытить  $H_2S$ , при чем органическое вещество осаждается вместе с сернистым мышьяком.

**Свойства  $H_3PO_4$ .** Чистая фосфорная кислота, уд. веса 1,83, представляет собою густую сиропобразную жидкость. Кристаллы прозрачны как вода, тверды и хрупки. Начиная со  $160^\circ$  ортофосфорная кислота теряет воду. При  $255-260^\circ$  она полностью переходит в пиррофосфорную кислоту, а при  $290-300^\circ$  в метакислоту. Фосфорная кислота, которая продается в аптеках, является приблизительно 25%-ной.

**41. Трехметаллический фосфорнокислый натрий** (нейтральный фосфорнокислый натрий)  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  (A I, VIII). *Способ Грэма* (Graham). Готовят концентрированный раствор из 100 г обыкновенного фосфорнокислого натрия ( $Na_2PO_4 + 12H_2O$ ) и прибавляют к нему несколько менее теоретического количества едкого натра в виде концентрированного раствора (приблизительно 10 г вместо 11,12 г.) Уравнение реакции:  $(Na_2HPO_4 + 12H_2O) + NaOH = (Na_3PO_4 + 12H_2O) + H_2O$ . Раствор выпариванием концентрируют и дают соли кристаллизоваться при охлаждении; маточный раствор содержит некоторое количество едкого натра и фосфорнокислой соли. Трехосновную фосфорнонатриевую соль очищают перекристаллизацией из двойного по весу количества горячей воды. Высушивают посредством отсасывания и отжимания.

$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  образует бесцветные гексагональные столбики, большей частью в виде игл. 100 вес. ч. воды растворяют при  $15,5^\circ$  19,6 вес. ч. соли, которая в щелочно реагирующем растворе почти полностью гидролизована на  $Na_2HPO_4$  и  $NaOH$ . Углекислый газ воздуха постепенно реагирует с едким натром, образуя соду. В сухом состоянии трехметаллическая фосфорноватриевая соль устойчива на воздухе. При  $73-77^\circ$  она плавится в кристаллизационной воде, но даже и при  $200^\circ$  она еще содержит воду.

42. Мононатриевая соль фосфорной кислоты.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (А I, XII). *Способ Митчерлиха* (Mitscherlich). К раствору обычного фосфорнокислого натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  прибавляют раствор фосфорной кислоты до тех пор, пока смесь с раствором хлористого бария не будет больше давать осадка. Уравнение реакции:



В то время, как  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  дает осадок с  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  образует с ним растворимый в воде  $\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . Раствор концентрируют до начала кристаллизации. Соль сушат отсасыванием и отжиманием.

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  образует ромбические кристаллы. 100 вес. ч. воды растворяют при  $0^\circ$  59,9 вес. ч., а при  $18^\circ$  84,6 вес. ч. безводной соли. Раствор имеет кислую реакцию. При увлажнении сухой соли водой получается сухой порошок  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который при нагревании до  $160^\circ$  делается безводным. При нагревании приблизительно до  $200^\circ$  обе соли переходят в  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , а между  $204 - 244^\circ$  в  $\text{NaPO}_3$ .

43. Трехаммониевая соль фосфорной кислоты (нейтральный фосфорнокислый аммоний  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) (В I, VIII, XIII). *Способ Schottländer'a*. Готовят раствор двухметаллической аммониевой соли фосфорной кислоты (1:10) и раствор нашатыря (1:8), затем смешивают по 3 объема этих растворов и нагревают смесь до  $60^\circ$ . В то же время разбавляют 2 объема раствора аммиака с уд. весом 0,9 до 0,905 (28,33 — 26,64%) 1 объемом воды и прибавляют разбавленный раствор аммиака к смеси, нагретой до  $60^\circ$ ; полученному раствору дают медленно охлаждаться в закрытой склянке. Выпадает кристаллический осадок соли, его переносят в воронку с ситовидной пластиной, дают стечь раствору и затем промывают раствором аммиака с уд. весом 0,9 (28,33%-ного). Помещают осадок на несколько часов на фильтровальную бумагу и, наконец, два раза быстро отжимают. Уравнение реакции:  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ .

Теоретически на 100 г  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  необходимо 12,9 г аммиака, получается до 153,8 г  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Соль образует длинные твердые четырехсторонние иглы, которые при желании на воздухе медленно теряют аммиак; то же самое происходит и при кипячении раствора.

44. Двухаммониевая соль фосфорной кислоты  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (А VII; В I). *Способ Митчерлиха*. Раствор фосфорной кислоты перемешивают раствором аммиака или углекислого аммония и дают раствору свободно испаряться. Растворы должны быть возможно более концентрированные. Выкристаллизовавшуюся соль можно сушить только через отсасывание и отжимание. Бесцветные крупные моноклинические кристаллы растворяются в 4 вес. ч. холодной воды; раствор имеет щелочную реакцию и при кипячении теряет аммиак. В спирте соль не растворяется. Во влажном воздухе она теряет аммиак. При нагревании соль плавится и наконец получается  $\text{HPO}_3$ .

45. Одноаммониевая соль фосфорной кислоты  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (В I, VIII). *Способ Митчерлиха*. К концентрированному раствору аммиака прибавляют раствор фосфорной кислоты до ясно кислой реакции на лакмус и до прекращения выпадения осадка



при прибавлении раствора хлористого бария (см. препарат № 42). Раствор осторожно концентрируют до начала кристаллизации, соль сушат отсасыванием и отжиманием. Получаются квадратные кристаллики, которые в воде растворяются довольно трудно.

46. Кислая фосфорно аммонийнонатровая соль  $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (А VII, XIII; В I).

а) *Способ Берцелиуса*. 6—7 вес. ч. обыкновенной фосфорнонатриевой соли и 1 вес. ч. нашатыря растворяют в 2 вес. ч. горячей воды. К раствору прибавляют, если он потерял аммиак (от слишком долгого нагревания), очень небольшое количество аммиака и затем дают ему кристаллизоваться. Уравнение реакции:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{H}_2\text{O}$ . Взятые для реакции весовые количества должны соответствовать молекулярным соотношениям 0,9 — 1,08 ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ ) на 1  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

б) 5 вес. ч. двухметаллического фосфорнокислого натрия и 2 вес. ч. диаммониевофосфорнокислой соли растворяют в горячей воде, при чем (если необходимо) прибавляют немного аммиака и затем раствору дают кристаллизоваться при медленном охлаждении. Уравнение реакции:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 2\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Количество веществ, взятых для реакции, в точности соответствует молекулярным соотношениям.

с) 10 вес. ч. 25%-ного раствора фосфорной кислоты выпаривают до половины объема и затем нейтрализуют аммиаком. Затем прибавляют 8 вес. ч. двунатровофосфорнокислой соли, растолченной в мелкий порошок, и приливают аммиака до щелочной реакции. Фильтруют и оставляют фильтрат кристаллизоваться. Уравнение реакции то же самое, что и в способе б). Взятые для реакции количества фосфорной кислоты и двунатровофосфорнокислой соли соответствуют молекулярным количествам 1  $\text{H}_3\text{PO}_4$  на 1,142  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ .

Во всех трех случаях соль должна быть перекристаллизована; при способе а) главным образом для того, чтобы удалить поваренную соль, при с) чтобы удалить небольшие количества избыточной фосфорнонатриевой соли. При б) соль теоретически должна быть чистой. Сначала соль отсасывают и отжимают, а затем растворяют в возможно малом количестве кипящей воды (прибавлять немного аммиака). После этого преципитируют. Если должны быть получены кристаллы, их выделяют из раствора чистого препарата. Препарат испытывают главным образом на содержание  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_2$  и тяжелых металлов.

Бесцветные крупные моноклинические столбики, на воздухе выветриваются с поверхности и теряют некоторое количество аммиака. При 79° вещество плавится в кристаллизационной воде, переходя в  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ . При 200° получается  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_4\text{O}_7$ , выше 240° —  $(\text{NaPO}_3)_6$ , так наз. фосфорное стекло (перл фосфорнокислой соли).

47. Аммонийномagneзиевая соль фосфорной кислоты  $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (А VII; В IX). Чистый продажный углекислый магний (белая магнезия или порошкообразный магнезит) растворяют при нагревании в возможно малом количестве азотной кислоты (разбавленной) до выделения всего углекислого газа. В случае необходимости

раствор фильтруют. К фильтрату прибавляют такое количество азотнокислого аммония, чтобы аммиак, прилитый к пробе раствора, не давал осадка  $Mg(OH)_2$ , а затем прибавляют к раствору избыток аммиака. Нагревают до тех пор, пока запах аммиака будет ощущаться слабо, и фильтруют, если выпали осадки  $Fe(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$  и т. д. Фильтрат не должен давать осадка ни с сернистым аммонием ( $Fe$ ,  $Mn$ ,  $Al$ ), ни с углекислым аммонием ( $Ca$ ).

Раствору дают охладиться и прибавляют к нему избыток раствора обыкновенного фосфорнокислого натрия:  $NH_4Mg(NO_3)_2 + Na_2HPO_4 + NH_3 = NH_4MgPO_4 + NH_4NO_3 + 2NaNO_3$ . Раствор должен пахнуть аммиаком; если этого нет, приливают аммиака. Оставляют на холоду стоять по меньшей мере на 6 час. После этого отделяют раствор от кристаллического осадка декаантией, промывают осадок холодной, содержащей немного аммиака, водой сначала декантией, потом на фильтре. Осадок не должен содержать  $NO_3^-$  и  $Na^+$ . Сушат его на воздухе при комнатной температуре.

Для работы берут азотнокислую соль, потому что в этом случае осадок гораздо легче очистить, чем если бы был взят хлористый или сернокислый магний. Осаждение бывает количественным только в том случае, когда  $Na_2HPO_4$  присутствует в избытке; свободный аммиак благоприятствует осаждению, потому что осадок в воде, содержащей аммиак, растворяется меньше, чем в чистой воде. Нагревать нужно не выше  $60^\circ$ , так как иначе выпадает  $Mg(OH)_2$ .

Белый кристаллический порошок; в сухом состоянии ощущается как песок. При обыкновенной температуре соль устойчива на воздухе, но при  $100^\circ$  теряет 5 молекул воды и некоторое количество аммиака. При сильном накаливании остается  $Mg_2P_2O_7$ .

**48. Трехкальциевая соль фосфорной кислоты  $Ca_3(PO_4)_2$  (В IX).** Для приготовления этого препарата берут: 1) раствор хлористого кальция, не содержащий  $Mg$ ,  $Al$ ,  $Fe$ ,  $Mn$ , 2) раствор фосфорнокислого щелочного металла; большею частью берется двунариевая соль фосфорной кислоты, не содержащая  $NaCl$  и  $Na_2SO_4$ , 3) раствор аммиака, свободный от углекислой соли (к обыкновенному раствору аммиака прибавляют известкового молока, сильно взбалтывают короткое время, дают осесть и фильтруют; небольшое количество извести, которое остается в растворе, не мешает). Работать с осадком  $Ca_3(PO_4)_2$  и промывать этот осадок следует на холоду, потому что при нагревании и особенно при кипячении с водой происходит гидролиз (образование основной и кислой фосфорнокислой соли). Сам по себе  $Ca_3(PO_4)_2$  в воде растворяется очень мало, но значительно растворяется, когда присутствуют в растворе соли аммония или натрия.

а) *Способ Варингтона (Warrington).* Раствор  $CaCl_2$  осаждают раствором  $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$  или аммиачным раствором  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ . Уравнение реакции:  $3CaCl_2 + 2Na_3PO_4 = 6NaCl + Ca_3(PO_4)_2$  или  $2Na_2HPO_4 + 2NH_3 + 3CaCl_2 = 2NH_4Cl + 4NaCl + Ca_3(PO_4)_2$ .

б) *Способ Берцелиуса.* Чистый и содержащий избыток аммиака раствор хлористого кальция осаждают, прибавляя понемногу раствор диаммониевой соли фосфорной кислоты, но при этом очень неболь-

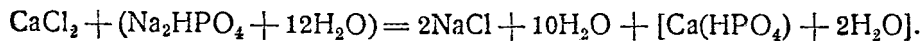
шая часть  $\text{CaCl}_2$  должна остаться без изменения. Уравнение реакции:  
 $3\text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 6\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ .

В обоих случаях сначала получается студенистый осадок, который постепенно делается более плотным и оседает. Его промывают посредством декантации водой до тех пор, пока в промывной воде не будет больше хлористой соли. После этого фильтруют и промывают на фильтре. После полного стекания раствора или после отсасывания осадок сушат в сушильном шкафу при  $100^\circ$ .

Аморфный порошок в уксусной кислоте растворяется медленно, в соляной и азотной кислоте растворяется легко и быстро. При прокаливании вещество делается землистым; плавится оно только при очень высоких температурах и при охлаждении застывает в фарфоровидную массу. В присутствии солей щелочных металлов заметно растворяется в воде.

49. Кислый фосфорнокислый кальций  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . (A IV, IX, X). 20 вес. ч. кусков белого мрамора обливают 100 вес. ч. разбавленной соляной кислоты (уд. вес 1,061—1,063; 12,4—12,6%  $\text{HCl}$ ). Ожидают, когда кончится выделение углекислого газа, после чего нагревают до прекращения растворения. После этого раствор сливают или отфильтровывают и к прозрачному, нейтральному раствору хлористого кальция прибавляют столько хлорной воды, чтобы ощущался сильный запах хлора. Снова нагревают до исчезновения запаха хлора. При действии хлора окислы тяжелых металлов переходят в соединения высшей валентности (главным образом  $\text{FeO}$  в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и выпадают в виде осадка. Охлаждают до  $35-40^\circ$ , прибавляют 1 вес. ч. сухой гашеной извести, мешают и дают жидкости отстояться при  $35-40^\circ$  (это продолжается приблизительно полчаса). Фильтруют, к фильтрату, после его охлаждения, прибавляют 1 вес. ч. раствора фосфорной кислоты (уд. вес равен 1,153—1,155; 25%-ная  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) до кислой реакции раствора. В это время растворяют при нагревании 61 вес. ч. чистого фосфорнокислого натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  в 300 вес. ч. воды. Раствор должен быть совершенно прозрачным и не содержать  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Когда раствор охладится до  $25-20^\circ$ , его постепенно, при помешивании, прибавляют к раствору хлористого кальция и снова мешают до тех пор, пока осадок делается кристаллическим. После этого отделяют декантацией раствор от осадка и промывают посредством декантации холодной водой до тех пор, пока промывная вода будет свободна от соляной кислоты. Фильтруют и испытывают осадок на чистоту; в зависимости от результатов испытания его можно еще промывать на фильтре. Наконец, дают жидкости окончательно стечь, отсасывают, отжимают осадок, сушат его при  $25-30^\circ$  и затем растирают в порошок. Во время всей работы надо избегать кипячения, потому что при кипячении часть кислой соли переходит в нейтральную.

Уравнение реакции:



Делают испытание на присутствие нейтрального раствора хлористого кальция и на полноту осаждения. Указанным количеством двухосновного фосфорнокислого натрия и фосфорной кислоты соответствует теоретический выход 29,75 г.  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Ca}(\text{HPO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образует легкий белый, кристаллический порошок, который, начиная со  $100^\circ$ , медленно теряет кристаллизационную воду, а при высокой температуре переходит в пиррофосфорнокислую соль. В воде мало растворим, при действии горячей воды медленно гидролизуются. В растворах солей (именно в растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) растворяется очень заметно, легко растворяется в минеральных кислотах.

Соль испытывают на содержание  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$ , Fe, As.

50. **Фосфорнокислая медь**  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (А IX). *Способ Митчеллиа*. Раствор медного купороса осаждают на холоду недостаточным для полного осаждения количеством раствора  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Осадок промывают сначала декантацией, а потом на фильтре, и сушат при температуре не выше  $100^\circ$ . Синезеленый порошок.

Теоретическое уравнение реакции:  $3(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) + 2(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = [\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaHSO}_4 + 36\text{H}_2\text{O}$ . На 100 г медного купороса следовало бы взять 95,6 г фосфорнокислого натрия, получается 58 г фосфорнокислой меди. Но на практике берут только 80 г фосфорнокислого натрия, иначе в осадке будет основная соль или двойная соль  $\text{Cu}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{Na}_2\text{HPO}_4$  (Ouvrard, Comp. Rend. 111, 1890, стр. 177).

$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  не растворяется в чистой воде, но заметно растворяется в воде, содержащей углекислый газ. При кипячении с водой соль превращается в основную, при нагревании сухой соли она сначала теряет воду, а затем делается бурой.

51. **Фосфорнокислый цинк**  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (А IX). *Способ Митчеллиа*. Осаждают раствор цинкового купороса несколько большим, чем следует по теории, количеством обыкновенного фосфорнокислого натрия при нагревании, при чем выпадает кристаллический осадок фосфорнокислого цинка. Осадок промывают горячей водой сначала декантацией, а затем на фильтре. Когда осадок будет чист, его сушат при  $100^\circ$ . Уравнение реакции:  $3(\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) + 2(\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}) = [\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaHSO}_4 + 41\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  образует белый кристаллический порошок, нерастворимый в воде, легко растворимый в кислотах и аммиаке. При нагревании до высокой температуры соль сначала теряет воду, а затем плавится.

52. **Фосфорнокислый свинец**  $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$  (А IX). Готовят разбавленный раствор свинцового сахара  $[\text{уксуснокислый свинец } \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  и осаждают его раствором фосфорнокислого натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , не содержащим хлористой или сернокислой соли; при этом часть уксуснокислого свинца должна остаться без изменения. Работать можно при нагревании. Промывают сначала декантацией, а потом на фильтре. Препарат сушат при  $100^\circ$ . Уравнение реакции:  $3[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + 2[\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] = 4\text{CH}_3\text{COONa} + 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2 + 33\text{H}_2\text{O}$ . Выделяющаяся при реакции свободная уксусная кислота не вредит, потому что фосфорнокислый свинец в ней почти не растворим. Кроме того, действие ее еще уменьшается присутствием избытка уксуснокислого свинца. Как и при всех работах с солями свинца,

надо обращать внимание на то, чтобы в воздухе не было сероводорода.

Аморфный белый порошок, легко растворяется в разбавленной азотной кислоте и в щелочах; плавится только при высоких температурах. Выход почти теоретический.

53. Пиротрифосфорнокислый натрий  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (А I; В XII). Во взвешенный фарфоровый тигель помещают чистый, сухой фосфорнокислый натрий  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  и снова взвешивают. Медленно нагревают до раскалывания (почти до  $900^\circ$ ). Сначала выделяется кристаллизационная вода, затем происходит разложение  $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Когда после полного обезвоживания вещество в тигле сплывится в прозрачное стекло, ему дают остыть и взвешивают: из 1 г ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) получается 0,3714 г  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Если в результате взвешивания получится приблизительно верный вес, тигель помещают в чашку с водой и растворяют остаток при нагревании (при работе с большими количествами расплавленное вещество можно вылить в платиновую или никелевую чашку, которая плавает в холодной воде и, когда вещество застынет, его, прежде чем вносить в воду, разбивают на куски; тигель следует прокипятить с водой). Водяной раствор должен давать с азотнокислым серебром чисто белый, полностью растворимый в азотной кислоте, осадок  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Его концентрируют до начала кристаллизации и затем медленно охлаждают. Из одного г ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) по теории получается 0,6228 г ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Соль образует моноклинические, белые кристаллы.

Растворимость при	0°	20°	50°	100°	101,25° (Т. кип. раствора насыщ. при кипячении).
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	3,16	6,23	17,45	40,26	
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	5,41	10,92	33,25	93,11	102

Водный раствор имеет щелочную реакцию и может быть нагрет до кипения без изменения соли; но, если присутствуют свободные минеральные кислоты, при кипячении соль постепенно переходит в ортофосфорнокислую:  $3\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

54. Натриевая соль метафосфорной кислоты (В X, XII).

а)  $\text{NaPO}_3$ . Способ Кноре. 25 г чистого азотнокислого натрия растворяют в 25 см<sup>3</sup> воды и прибавляют 42 г фосфорной кислоты (уд. вес = 1,3; 44,7%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). после чего выпаривают на водяной бане. Остаток нагревают 4 часа до  $330^\circ$ . Уравнение реакции:  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{NaPO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3$ . Получается белый порошок, едва растворимый в воде и растворимый в минеральных кислотах. При нагревании до  $617^\circ$  он плавится и переходит в гексаметафосфат.

б)  $(\text{NaPO}_3)_6$ . Гексаметафосфат. Химически чистую фосфорнокислую соль  $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  нагревают в фарфоровом тигле до прекращения выделения воды и аммиака. В тигле остается бесцветная стекловидная масса. Надо помнить, что как органическое вещество, так и окислы металлов окрашивают фосфорное стекло, почему применяемая фосфорнокислая соль должна быть химически чистой. Расплавленное вещество выливают из тигля в платиновую или никелевую чашку, плавающую в холодной воде, и после застывания,

еще горячей переносят в хорошо закрывающийся сосуд. Во влажном воздухе стекловидная масса делается мутной и, наконец, расплывается. В воде соль растворяется легко и без повышения температуры. Раствор имеет слабо кислую реакцию, свертывает белок и дает белый осадок с азотнокислым серебром. При кипячении с минеральными кислотами метафосфорнокислая соль переходит в пиро- и ортосоль. Вместо двухосновной фосфорнатриевой соли можно брать одноосновную (см. препарат № 42), которая при 204—244° переходит в метафосфорнокислую соль.

**55. Сернистый фосфор  $P_4S_3$  (A II, XII; B I, VII, XIII).** Формуле  $P_4S_3$  соответствует соотношение 1 г Р:0,7744 г S. Но на практике на каждый грамм красного фосфора берут только 0,675 г серы в виде серного цвета, фосфора же для работы берут около 40 г. Фосфор и серу следует перемешать возможно лучше.

а) *Способ Лемуана (Lemoine).* Колбу с длинным широким горлом закрывают пробкой с стеклянной трубкой, изогнутой таким образом, чтобы ее нижний конец был опущен в склянку со ртутью. После того, как реакционная смесь будет внесена в колбу, ее осторожно нагревают. Приблизительно при 160° начинается реакция с сильным разогреванием. Температура повышается почти до 330°, и часть сернистого соединения возгоняется.

б) *Способ Ребса (Rebsa).* Реакционную смесь в реторте, соединенной с приемником, сплавляют, осторожно нагревая в токе углекислого газа. Наблюдается такое же повышение температуры, как и при способе а); потеря, происходящая от улетучивания возгона, здесь может быть устроена, потому что возгон сгущается в приемнике.

В обоих случаях полученный продукт очищается по способу Mai и Schaffer'a. На 1 вес. ч. сырого продукта берут 1,4 вес. ч. сероуглерода и экстрагируют при нагревании. Экстракт оседает за два дня при 0° в открытой колбочке, при чем главное количество сернистого соединения выпадает в виде кристаллов. Кристаллы отсасывают. К маточному раствору прибавляют п-тролейного эфира, выпадает сернистое соединение в количестве, равном почти половине количества, выпавшего при первой кристаллизации. Выпавший осадок перекристаллизовывают из смеси равных частей сероуглерода и петролейного эфира. Можно испарить сероуглерод, а остаток высушить при 200° в токе углекислого газа.

Общий выход составляет около 73,4%, теоретического (из 0,675 г S по теории должно получиться 0,87 г  $P_4S_3$ , на практике же получается приблизительно 0,64 г).

$P_4S_3$  имеет вид желтых сплавившихся масс или зеленовато-желтых ромбических игл, которые запаивают в трубку, наполненную углекислым газом. Чистое вещество плавится при 165—167°, неочищенное имеет более низкую температуру плавления. Т. кип. 380—418°. При обыкновенной температуре довольно устойчив на воздухе. При действии холодной воды  $P_4S_3$  не разлагается, при действии кипящей разлагается медленно. Растворяется в  $CS_2$ ,  $PCl_3$ , сернистых щелочах; в спирте и в эфире растворяется с разложением.

56. Пятисернистый фосфор ( $P_2S_5$ )<sub>2</sub> (С I, II, VII, XII). Работают с теоретическими количествами (1 г Р + 2,58 г S); готовят тщательно растертую смесь красного фосфора и серного цвета, исходя из 15—30 г Р. Смесь нагревают в колбе или в реторте в токе  $CO_2$  до сплавления, после охлаждения растирают в порошок или перегоняют в токе  $CO_2$  или экстрагируют  $CS_2$ . В первом случае нагревают несколько выше  $500^\circ$  и отгоняют не больше половины (V. и С. Meyer). Остаток в реторте охлаждают, растирают снова в порошок и перегоняют из маленькой реторты в токе углекислого газа; этот дистиллат чист. Во втором случае раствор в  $CS_2$  концентрируют до начала кристаллизации посредством дистилляции или посредством испарения (Rebs).

Серо-желтое кристаллическое вещество или светложелтые кристаллики. Т. пл.  $274-276^\circ$ . Т. кип.  $518-530^\circ$ . Быстро разлагается на влажном воздухе ( $P_2S_5 + 5H_2O = P_2O_5 + 5H_2S$ ). Растворяется в спирте, аммиаке, щелочах, трудно растворяется в сероуглероде. Возможно, что существуют две модификации, из которых одна более устойчива на воздухе, более легкоплавка и легче растворяется в  $CS_2$ , чем другая.

## Мышьяк

57. Мышьяковистокислый калий  $K_3AsO_3$  (В II, VIII, XIII; С I). Во многих случаях, например, для осаждения нерастворимых мышьяковистых соединений, пользуются растворами  $As_2O_3$  в едком кали или в поташе. При получении  $K_3AsO_3$  1 г  $As_2O_3$  соответствует 1,701 г едкого кали или 2,095 г поташа. Продажный препарат мышьяковистокислого калия представляет собою обыкновенно остаток от выпаривания раствора  $As_2O_3$  в растворе поташа и поэтому часто содержит углекислую соль.

Пользуясь нижеописанным, несколько кропотливым способом, можно получить и кристаллический трехметаллический мышьяковистокислый калий. Растворяют растертую в мелкий порошок  $As_2O_3$  в избытке раствора едкого кали, нагревая с обратным холодильником; растворение продолжается долгое время. В дистилляционной колбе получают два слоя жидкости, которые разделяют при помощи деликатной воронки. Нижний слой взбалтывают несколько раз со спиртом, чтобы удалить свободное едкое кали. В заключение осторожно наливают слой спирта и оставляют стоять долгое время на холоду. Выпадают белые кристаллики (иглы)  $K_3AsO_3$ , изменяющиеся на воздухе. Они трудно растворяются в спирту, очень легко в воде; раствор имеет щелочную реакцию.

58. Пиромышьяковистокислый калий  $K_2As_4O_7$  (В VIII, X, XII; С I). В кипящий концентрированный раствор поташа вносят  $As_2O_3$  до прекращения выделения  $CO_2$ . Целесообразно предварительно вычислить и отвесить теоретически необходимое количество, потому что вначале выделение  $CO_2$  мало заметно, и это обстоятельство может быть причиной ошибок. Через некоторое время выделение  $CO_2$  делается более заметным. Время от времени следует добавлять воду, так как она испаряется.  $As_2O_3$  смачивается с трудом, а поэтому ее

следует держать в соприкосновении с раствором поташа при постоянном перемешивании. Когда все теоретически вычисленное количество  $As_2O_3$  будет введено в реакцию и при новом прибавлении трехокиси мышьяка реакция более не пойдет, жидкости дают охладиться. Избыток  $As_2O_3$  выпадает в осадок; его тщательно отделяют, сливая жидкость. Если жидкость оказывается мутной, ее разбавляют водой; если и после этого она продолжает быть мутной, ее фильтруют, но фильтрование удается только с достаточно разбавленным раствором.

Когда хотят получить кристаллы вещества, если необходимо, прозрачный раствор концентрируют, дают охладиться и наливают слой спирта. После долгого стояния выпадают кристаллы состава  $K_2As_4O_7 \cdot 2H_2O$ .

Выпаривают раствор на песчаной или воздушной бане до прекращения выделения паров. Расплавленный остаток выливают на холодную изразцовую пластинку или в никелевую чашку, плавающую в холодной воде. Застывшее вещество в некоторых местах стекловидно окрашено в желтый цвет, но большею частью белого цвета и очень твердо. При растирании вещества в порошок надо быть очень осторожным: пыль его ядовита и сильно разъедает слизистые оболочки носа и глотки.

Призматические кристаллы содержат  $2H_2O$ . Выше  $100^\circ$  они теряют воду и плавятся в прозрачную желтую жидкость. При  $212^\circ$  препарат не содержит воды и после застывания образует белую лепешку.

59. Мышьяковистокислые соли кальция (A VIII, IX). Средняя мышьяковистокислая соль кальция  $Ca_3(AsO_3)_2$  может быть получена двумя способами. Или осаждают кипящий водный раствор  $As_2O_3$  избытком известковой воды (способ Kuhn'a), или прибавляют к очень разбавленному раствору хлористого кальция (1%) раствор нейтрального мышьяковистокислого калия (способ Stavenhagen'a). 1 г  $As_2O_3$  отвечает теоретически 0,85 г  $CaO$  или 1,68 г  $CaCl_2$ . Осадок выпадает в виде белого порошка, почти не растворимого в воде. Его отфильтровывают и сушат. Он устойчив при нагревании до красного каления, но затем разлагается по уравнению:  $5Ca_3(AsO_3)_2 = 3Ca_3(AsO_4)_2 + 6CaO + 2As_2$ .

Кислый мышьяковистокислый кальций  $Ca(H_2AsO_3)_2 \cdot xH_2O$  получается при смешивании аммиачного раствора трехокиси мышьяка и водного раствора хлористого кальция. 1 г  $As_2O_3$  соответствует по теории 0,56 г  $CaCl_2$ . Если аммиак содержал углекислую соль, сейчас же выпадает осадок  $CaCO_3$ , который надо отфильтровать. Если исходили из очень разбавленных растворов, фильтрат осаждают спиртом. Если же растворы были концентрированные, переливают фильтрат в склянку так, чтобы в ней не оставалось воздуха, и плотно закрывают. Через 48 часов выпадает осадок белоснежного цвета, но несколько студенистый. Его отсасывают и промывают спиртом, потому что в воде он довольно хорошо растворяется, в спирту же не растворим. Соль имеет слабо щелочную реакцию, разлагается на воздухе углекислым газом и содержит изменяющиеся количества гидратной воды. При нагревании она разлагается.

60. Мышьяковая кислота  $H_3AsO_4$  и пятиокись мышьяка  $As_2O_5$  (B IV, XII; C I). Мышьяковую кислоту получают окислением мышьяка или лучше трехокиси мышьяка в присутствии воды.



а) *Получение из мышьяка.* Порошкообразный мышьяк (похожий на сажу, очень прочно пристает к стенкам сосуда) помещают в объемистую колбу, в горло которой вставлена небольшая воронка. Через эту воронку постепенно вносят вычисленное (приблизительно) количество 25—30%-ной азотной кислоты (не содержащей соляной и серной кислот). Лучше всего принять за основание расчета уравнение  $4\text{As} + 10\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{N}_2\text{O}_3$ , потому что по этому уравнению можно вычислить среднее значение для количества кислоты; идет реакция  $\text{N}_2\text{O}_3 = \text{NO} + \text{NO}_2$ , количества обоих окислов азота изменяются при изменении концентрации кислоты и при изменении температуры. Новое количество кислоты прибавляют в колбу только после того, как в колбе закончится реакция. Если при новом прибавлении кислоты реакции не происходит, нагревают небольшим пламенем до начала кипения. Если и после этого при новом прибавлении кислоты не происходит заметной реакции, нагревание прекращают и исследуют, не превратился ли весь мышьяк в мышьяковую кислоту. Если это имеет место, но раствор еще не прозрачен, его разбавляют и фильтруют. Об испытании на  $\text{As}_2\text{O}_3$  и о дальнейшем исследовании см. ниже. Выход несколько меньше, чем при способе б).

б) *Получение из трехокси мышьяка.* Берут порошкообразную трехокись мышьяка или куски фарфоровидной модификации  $\text{As}_2\text{O}_3$  величиною с горошину и работают с 50—60%-ной азотной кислотой. Из уравнения  $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{N}_2\text{O}_3$  видно, что на 1 г  $\text{As}_2\text{O}_3$  теоретически следует брать 0,64 г  $\text{HNO}_3$ . Работу ведут, как и при способе а). Надо помнить, что температура при применении сильно концентрированной азотной кислоты часто произвольно поднимается до энергичного кипения.

*Продолжение описания способов а) и б).* Установить присутствие мышьяковистой кислоты в мышьяковой можно разными способами, при чем всегда следует брать разбавленный прозрачный раствор исследуемой кислоты.—1. Раствор, подкисленный  $\text{HCl}$ , при действии  $\text{H}_2\text{S}$ , в случае присутствия  $\text{As}_2\text{O}_3$  сейчас же дает желтый осадок  $\text{As}_2\text{S}_3$ ; если же имеется только  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , осадок выпадает после очень продолжительного пропуска  $\text{H}_2\text{S}$ .—2. К пробе раствора, подкисленной серной кислотой, прибавляют раствор двуххромовокислого калия;  $\text{As}_2\text{O}_3$  восстанавливает хромовую кислоту в окись хрома, при чем желто-оранжевый раствор окрашивается в зеленый цвет.—3. К пробе раствора прибавляют аммиак, затем азотнокислого серебра и кипятят; в присутствии  $\text{As}_2\text{O}_3$  выпадает серебро.—4. К пробе раствора прибавляют  $\text{NaOH}$  до щелочной реакции, приливают несколько капель концентрированного раствора  $\text{CuSO}_4$  и кипятят прозрачный синий раствор. В присутствии  $\text{As}_2\text{O}_3$  выпадает красный осадок закиси меди (смотреть в пробирку сверху).

Раствор мышьяковой кислоты выпаривают на водяной или паровой бане до сиропообразного состояния, при чем улетучивается избыток присутствовавшей  $\text{HNO}_3$ . Проверяют, действительно ли удалена вся  $\text{HNO}_3$ . Если  $\text{HNO}_3$  еще осталась, нагревают на песчаной бане до  $120^\circ$  и испытывают еще раз на присутствие  $\text{HNO}_3$ . Остаток, не содержащий уже  $\text{HNO}_3$ , снова доводят до сиропообразного состояния,

нагревая его на водяной бане с водой. Растворение часто продолжается при этом долгое время. Сиропообразную жидкость переливают в закрывающийся сосуд и оставляют охладиться. Если кристаллы не выпадают, выгодно внести готовый кристалл мышьяковой кислоты. Во всяком случае, сиропообразная жидкость должна простоять несколько дней при температуре ниже 15°. Постепенно выпадают красивые кристаллы  $\text{H}_3\text{AsO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ . Если кристаллизация происходит сразу, получается масса мелких кристаллов. Осаждают, осадок переносят в закрывающуюся склянку и осторожно нагревают до 36°, вещество плавится. Далее поступают так же, как и с сиропообразной жидкостью. Дают стечь раствору с кристаллов и сушат их фильтровальной бумагой.

Когда сиропообразная жидкость стоит при температуре выше 15°, получают кристаллы с меньшим содержанием воды.

*Полугидрат* мышьяковой кислоты образует бесцветные ромбические таблицы и столбики, которые распыляются на воздухе и растворяются в воде с понижением температуры. Если нагревать гемигидрат долгое время до 100°, получается безводная мышьяковая кислота в виде густой массы, из которой при очень медленном охлаждении выпадают кристаллики  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . Такую же густую массу получают, сгущая на водяной бане сиропообразную мышьяковую кислоту до уд. веса 2,2.

При нагревании мышьяковой кислоты при 140—180° до тех пор, пока будет происходить увеличение веса, получается пиромышьяковая кислота  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ , в благоприятном случае в виде твердых, блестящих кристаллов. Если нагревать долгое время до 200°, а в заключение медленно повысить температуру до 206°, получается белая тестообразная масса, из которой выпадает белая, с перламутровым блеском метамышьяковая кислота  $\text{HAsO}_3$ . Получение этих кислот в чистом виде трудно. При нагревании до 250—300°, остается сплавленная  $\text{As}_2\text{O}_5$ , которая застывает в бесцветную прозрачную или белую непрозрачную массу. Пятиокись мышьяка очень ядовита и вызывает на коже (вследствие своей гигроскопичности) волдыри и нарывы. В воде она медленно растворяется, переходя в мышьяковую кислоту. При 400° происходит разложение на трехокись мышьяка и кислород.

61. **Трехнатриевая соль мышьяковой кислоты**  $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 10$  или  $12\text{H}_2\text{O}$  (А I, VIII; В IV, XII).

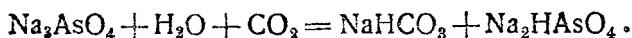
а) Трехокись мышьяка растворяют в едком натре, прибавляют нужное количество чилийской селитры и выпаривают раствор досуха. Остаток постепенно нагревают до красного каления. Сначала он плавится, а затем делается совершенно сухим. После охлаждения обрабатывают водой и концентрируют до кристаллизации. Получают соль с  $10\text{H}_2\text{O}$ . Уравнение реакции:  $\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{NaNO}_3 + 6\text{NaOH} = 2\text{NaAsO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_3\text{AsO}_4$ .

б) *Способ Грэма* (Graham). Готовят концентрированный раствор двунатриевой соли мышьяковой кислоты (см. эту последнюю) и нейтрализуют по уравнению  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  вычисленным количеством едкого натра. Выпаривают до начала кристаллизации и затем перекристаллизовывают из воды; соль содержит  $12\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  образует ромбические додекаэдры правильной системы, выветривается в сухом воздухе и плавится при  $85^\circ$  в своей кристаллизационной воде.

$\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в виде столбиков (ромбической или гексагональной системы), которые устойчивы на воздухе, при нагревании же до  $85,5^\circ$  плавятся в кристаллизационной воде. Для растворения соли необходимо 3,57 вес. ч. воды или  $13,5^\circ$ .

Раствор трехнатриевой соли мышьяковой кислоты имеет щелочную реакцию и при действии углекислого газа воздуха медленно переходит в двухметаллическую натриевую соль мышьяковой кислоты:



## 62. Кислые натриевые соли мышьяковой кислоты (А I, VIII).

При прибавлении мышьяковой кислоты к раствору соды до тех пор, пока смесь не будет давать осадка с раствором хлористого бария, получается моонатриевая соль мышьяковой кислоты. Раствор концентрируют и оставляют кристаллизоваться на холоду, что часто продолжается долгое время (Mitscherlich). Если плотность раствора была больше чем 1,7, кристаллизуется  $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , в то время как из более разбавленных растворов выделяются кристаллы с одной молекулой  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  образует ромбические кристаллы, которые теряют воду, начиная с  $100^\circ$ , выше  $200^\circ$  они переходят в  $\text{NaAsO}_3$ .

$\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в виде мелких ромбических октаэдров, которые выветриваются на воздухе.

Если к раствору моонатриевой соли мышьяковой кислоты прибавить эквивалентное количество соды (по уравнению  $2\text{NaH}_2\text{AsO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ ), образуется динатриевая соль мышьяковой кислоты. Она кристаллизуется из концентрированного теплого раствора, с  $7\text{H}_2\text{O}$ , а из холодного — с  $12\text{H}_2\text{O}$ . Эту соль можно подлущить и из мышьяковой кислоты, если прибавить несколько большее, чем требуется, количество соды:  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{HAsO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$  (Mitscherlich).

$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в моноклинической системе, постоянна на воздухе, плавится при  $120-130^\circ$ , при  $180^\circ$  теряет кристаллизационную воду и при  $250^\circ$  переходит в  $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ .

$\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  образует моноклинические столбики, выветривается на воздухе, при  $28^\circ$  плавится в своей кристаллизационной воде. 100 вес. ч. воды при  $0^\circ$  растворяют 17,2 вес. ч., а при  $30^\circ$  140,79 вес. ч. соли.

## 63. Однометаллическая калийная соль мышьяковой кислоты $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ (А I; В VIII).

Известны все три калийные соли мышьяковой кислоты, но  $\text{K}_3\text{AsO}_4$  и  $\text{K}_2\text{HAsO}_4$  трудно кристаллизуются, расплываются на воздухе и в чистом виде могут быть получены лишь с трудом; поэтому, как правило, получают только  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ .

*Способ Митчерлиха.* К водному раствору поташа прибавляют такое количество мышьяковой кислоты, чтобы полученный раствор окрашивал лакмусовую бумагу в бледнокрасный цвет, а при высы-

хании, чтобы бумага снова делалась синей. Проще всего прибавлять постепенно к разбавленному кипящему раствору поташа такое количество раствора мышьяковой кислоты (1:5), чтобы после удаления  $\text{CO}_2$  кипячением раствор имел слабо кислую реакцию. Уравнение реакции:  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_3\text{AsO}_4 = 2\text{KH}_2\text{AsO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Раствор концентрируют; при медленном охлаждении выпадают кристаллы. Испытывают реакцию маточного раствора; если она не является более слабо кислой, прибавляют достаточное количество мышьяковой кислоты прежде, чем вновь получать монокальциевую мышьяковокислую соль посредством концентрирования маточного раствора. Кристаллы отсасывают, сушат сначала между листами фильтровальной бумаги, а затем в сушильном шкафу. Выход приблизительно 90% теоретического.

Маточные растворы, из которых кристаллы более не выделяются, сильно подкисляют  $\text{HCl}$ , восстанавливают, прибавляя достаточное количество раствора сернистого газа, и осаждают сероводородом.

Однометаллический мышьяковокислый калий образует устойчивые на воздухе бесцветные прозрачные столбики или пирамиды квадратной системы, которые имеют вкус, похожий на-вкус селитры; раствор их с фенолфталеином дает нейтральную реакцию, хлористым барием не осаждается. При нагревании до  $140^\circ$  соль не изменяется; выше  $240^\circ$  она переходит в метамышьяковую кислоту и при красном калении плавится.

#### 64. Мышьяковокислые соли кальция (А VIII, IX, X).

Могут быть получены средняя соль и кислая с одним атомом водорода; обе соли могут быть получены как с кристаллизационной водой, так и безводными.

а) К водному раствору мышьяковой кислоты прибавляют известковой воды. Если известковая вода будет взята в избытке, выпадает нейтральный  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . При прибавлении известковой воды до слабо кислой реакции раствора получают  $\text{CaHAsO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .

б) При действии на раствор хлористого кальция раствора  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$  выпадают фосфорнокислые соли кальция. В первом случае берут  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  несколько меньше эквивалентного количества, во втором случае — эквивалентное количество.

с) Среднюю соль можно получить и при осаждении аммиачного раствора щелочной соли мышьяковой кислоты раствором хлористого кальция. Кислая соль может быть получена при действии избытка разбавленного раствора мышьяковой кислоты на углекислый кальций.

*Средняя мышьяковокислая соль* представляет собой белый порошок, очень мало растворимый и имеющий щелочную реакцию. Состав ее может быть выражен формулой  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании в течение долгого времени выше  $100^\circ$  соль теряет воду, но состав ее не изменяется.

*Кислая мышьяковокислая соль* представляет собою белый, кристаллический порошок. При осаждении при обыкновенной температуре получается  $\text{CaHAsO}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , при  $70^\circ$  получается  $\text{CaHAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Начиная с  $100^\circ$ , выделяется кристаллизационная вода, при  $160^\circ$  получается безводная соль, при  $240^\circ$  она начинает разлагаться.

## 65. Магниево-мышьяковые соли (А IX).

а)  $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ . Смешивают растворы эквивалентных количеств горькой соли  $[\text{3}(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})]$  и среднего мышьяковокислого натрия  $[\text{2}(\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O})]$ . При долгом стоянии осадок, вначале аморфный, делается кристаллическим. Его отфильтровывают, промывают и сушат на воздухе. Уже при обыкновенной температуре соль выветривается, при долгом высушивании при  $100^\circ$  получается безводная соль (способ Kinkelin'a).

б)  $\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Способ von de Schulten'a). Растворяют 20 г горькой соли в 1 л воды, затем в  $800 \text{ см}^3$  воды растворяют 16,9 г двунатриевой соли мышьяковой кислоты  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и 4,5 г двууглекислого натрия. Растворы смешивают при температуре выше  $20^\circ$ ; после продолжительного стояния осадок делается кристаллическим; при высушивании при  $100^\circ$  получается безводная соль. Уравнение реакции:  $3(\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) + 2(\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) + 2\text{NaHCO}_3 = [\text{Mg}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}] + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CO}_2 + 29\text{H}_2\text{O}$ .

с)  $\text{MgHAsO}_4 \cdot (0,5 - 7\text{H}_2\text{O})$ . Смешивают растворы эквивалентных количеств горькой соли и двунатриевой соли фосфорной кислоты (равное число молекул). По способу Kinkelin'a, к раствору мышьяковокислого натрия прибавляют уксусной кислоты до нейтральной реакции. Осадок аморфный, но при стоянии в продолжение 24 ч. под раствором он делается кристаллическим. Соль с  $7\text{H}_2\text{O}$  устойчива на воздухе, но начиная со  $100^\circ$ , теряет кристаллизационную воду, при  $600^\circ$  содержит еще  $1\text{H}_2\text{O}$ , при прокаливании получается  $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$ . Соль плавится только при очень высокой температуре.

## 66. Двусернистый мышьяк (реальгар, красное мышьяковое стекло) $\text{As}_2\text{S}_2$ (А II, VII, XII).

При работе по способу Берцелиуса сплавляют эквивалентные количества серы и мышьяка, следовательно 1 вес. ч. серы и 2,338 вес. ч. мышьяка, при чем часть серы в начале нагревания улетучивается, и часть мышьяка остается свободной. Лучше поэтому взять по способу Gélis 1 вес. ч. серы + 5 вес. ч. мышьяка и отгонять дисульфид от неизменившегося мышьяка.

Серу и мышьяк хорошо перемешивают. Смесь помещают в небольшую реторту с коротким горлом и осторожно нагревают. Начало реакции замечают по появлению огня. Вещество плавится, и перегоняется черная жидкость, которая застывает частично уже в горле реторты в красную стекловидную массу. Осторожно нагревая, расплавляют застывшую массу, так что она стекает в приемник. Следует избегать слишком сильного нагревания. Когда перегонка будет окончена, убирают реторту, расплавляют вещество в приемнике и выливают его в железную или никелевую чашку, плавающую в воде. Выход 80 — 90% теоретического. Двусернистый представляет собой аморфное вещество, свежеприготовленный  $\text{As}_2\text{S}_2$  в достаточно тонком слое розового или фиолетово-красного цвета и прозрачен; после долгого лежания делается непрозрачным и красным как сургуч. Растертый в порошок имеет апельсиново-желтый или желто-красный цвет.

Известны два видоизменения сернистого соединения: красное и черное. Красное видоизменение представляет собою, вероятно, смесь более легкоплавкой и более летучей части с более трудноплавкой и менее летучей; смесь застывает в стекловидную массу. Черная модификация получается при 267°, плавится при 307° и кипит при 565°. Она получается, если не повышать температуру до 267°.

Реальгар немного растворим в горячем сероуглероде; при нагревании на воздухе сгорает в  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$ .

**67. Трехсернистый мышьяк** (желтое мышьяковистое стекло, аурипигмент)  $\text{As}_2\text{S}_3$  (А II, VII, IX, XII).

а) *Получение сухим способом.* Сплавляют смесь эквивалентных количеств мышьяка и серы в хорошо закрытом фарфоровом тигле, избегая сильного нагревания. Тиглю дают охладиться и затем, если вещество не отстает от стенок, тигель разбивают. Полученный таким образом трехсернистый мышьяк образует буро-желтую прозрачную стекловидную массу, которая при лежании делается непрозрачной и образует желтый порошок.

Трехсернистый мышьяк перегоняется при 700°, но в отсутствии кислорода, так как в присутствии кислорода аурипигмент сгорает, образуя  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2$ .

б) *Получение мокрым способом.* Солянокислый раствор трехоксида мышьяка осаждают на холоду сероводородом. Очищают, растворя осадок в сернистой щелочи, в аммиаке или в едком натре; нерастворившуюся часть отфильтровывают. Фильтрат, содержащий сульфомушьяковистую соль, разлагают соляной кислотой, отфильтровывают выпавший сернистый мышьяк, тщательно промывают сначала водой, а затем два или три раза спиртом и, наконец, сушат при температуре не выше 100°. Сухой остаток экстрагируют в приборе Сокслета чистым  $\text{CS}_2$ , при чем сера, присутствующая как примесь, растворяется; сероуглероду дают испариться на воздухе до исчезновения его запаха. Получается порошок цвета яичного желтка, нерастворимый в  $\text{CS}_2$ , легко плавящийся.

**68. Пятисернистый мышьяк**  $\text{As}_2\text{S}_5$  (А VII, XII; В II, IX).

а) *Получение сухим способом.* По способу Gélis сплавляют в фарфоровом тигле смесь 1 вес. ч. мышьяка с 5—8 вес. ч. серы, причем сначала сплавляют небольшое количество смеси и только после того, как она хорошо сплавится, прибавляют новую порцию. Если работать без этой предосторожности, сера быстро сплавляется, а мышьяк опускается на дно, не реагируя с серой. Следует избегать быстрого нагревания и высокой температуры. По окончании реакции вещество окрашено в темный желтовато-зеленый цвет и после охлаждения долгое время остается пластическим. Если хотят получить более чистый препарат, лучше работать в реторте и осторожно нагревать сплавившийся пятисернистый мышьяк до более высокой температуры. Сначала отгоняется сера, а затем сера, содержащая мышьяк. Дистиллат окрашивается последовательно в желтый, оранжевый и красный цвет. Когда красное окрашивание делается ясно заметным, прерывают нагревание.

Стекловидный остаток красновато-желтого цвета представляет собой чистый  $\text{As}_2\text{S}_5$ . При растирании в порошок цвет переходит в лимонножелтый.

б) *Получение мокрым способом.* По способу Neher'a, к раствору мышьяковой кислоты прибавляют приблизительно двойной объем концентрированной  $\text{HCl}$  с уд. весом 1,2 (39,11%-ная  $\text{HCl}$ ) и затем хорошо охлаждают. После охлаждения пропускают быстрый ток сероводорода по крайней мере в течение одного часа. Выпадает осадок  $\text{As}_2\text{S}_3$  несколько более желтого цвета, чем осадок  $\text{As}_2\text{S}_5$ . Если все время работы недостаточно тщательно избегали разогревания, к осадку  $\text{As}_2\text{S}_3$  бывают примешаны  $\text{As}_2\text{S}_5$  и сера. По этой же причине при разложении растворимых сульфмышьяковых солей соляной кислотой всегда получается смесь  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  и  $\text{S}$ , если охлаждение было недостаточно тщательным.

Сухой пятисернистый мышьяк устойчив на воздухе при температуре не выше  $95^\circ$ ; при нагревании же до  $100^\circ$  покрывается кристалликами трехокси. При нагревании  $\text{As}_2\text{S}_5$  плавится при  $120^\circ$  и при  $500^\circ$  разлагается на  $\text{As}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$ . В сероуглероде  $\text{As}_2\text{S}_5$  не растворяется.

## Бор и кремний

### 69. Бор (С V, XII, XIII).

Исходными продуктами для получения бора служат борная кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , или трехокись бора  $\text{B}_2\text{O}_3$ , или безводная бора  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ . Эти вещества должны быть совершенно чистыми, совершенно сухими и порошкообразными. Надо помнить, что  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  чрезвычайно гигроскопичны. Оба вещества в расплавленном состоянии должны иметь вид бесцветной прозрачной жидкости, довольно вязкой; после охлаждения они должны застывать в бесцветное прозрачное стекло. Это стекло еще горячим следует растереть в порошок сначала в нагретой фарфоровой ступке, а затем в горячей агатовой ступке, при чем ступка должна быть закрыта картоном, чтобы избежать распыления хотя и очень твердого, но хрупкого вещества; по середине картона делают достаточно широкое круглое отверстие для пестика ступки. С готовым порошком или работают сейчас же, или его сохраняют до начала работы в эксикаторе над серной кислотой. В случае буры выгодно пропустить сплавление и последующее растирание в порошок, а прямо вести обезвоживание без сплавления; не следует нагревать выше  $700^\circ$ ; рекомендуется все время разбивать куски и нагревать до тех пор, пока будет достигнуто вычисленное уменьшение веса. Теплый еще порошок переносят сейчас же в эксикатор. Каким образом установить чистоту препарата, см. борную кислоту и буру.

В качестве восстановителя для получения бора прежде всего надо указать магний в виде порошка. Алюминий менее пригоден. Чистый бор никогда не получается; всегда бывают примешаны азотистый бор  $\text{BN}$  и окись бора; большею частью также присутствуют еще соединения бора с восстановителем и небольшой остаток невосстановившегося первоначального вещества. При работе

в угольной печи получают и карбиды. Наиболее чистый бор получается при восстановлении треххлористого бора  $\text{BCl}_3$  водородом в вольтовой дуге высокого напряжения.

Обыкновенно различают два видоизменения бора: аморфное и кристаллическое. Последнее в чистом состоянии еще неизвестно, почему его существование сомнительно.

а) *Способ Гаттермана* (Berl. Ber. 22, 1889, стр. 195). В гессенский тигель помещают смесь 1 вес. ч. магния и 2 вес. ч. кальцинированной буры; оба вещества берутся в виде порошка. Сверху насыпают слой безводной буры. Крышку тигля приклеивают глиной, тигель ставят в угольную печь и окружают нижнюю его часть раскаленным древесным углем, после чего наполняют печь до самого верха холодным углем. Огонь раздувают умеренно и дают ему гореть внизу. После полного охлаждения тигель открывают и высыпают его содержимое в кипящую воду. Кипятят с водой до полного растворения всей буры, не вошедшей в реакцию. Раствор сливают, осадок промывают несколько раз посредством декантации горячей водой. Кипятят затем с конц. соляной кислотой до растворения магния, сливают кислоту и промывают сначала посредством декантации, а потом на фильтре горячей водой до удаления кислоты. Осадок сушат на водяной бане; если необходимо, высушивают, слабо нагревая в токе водорода. Получается серобурый порошок.

Реакция может быть выражена уравнением  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 6\text{Mg} = \text{Na}_2\text{O} + 6\text{MgO} + 4\text{B}$ . Но применяемые количества соответствуют более молекулярным количествам  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 4\text{Mg}$  или  $7\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 29\text{Mg}$ , т. е. бура берется в избытке. Неочищенного бора получается приблизительно 90% от теории выхода; он содержит только 85—90% В. Бор получается аморфным.

б) *Способ Муассана* (Compt. Rend. 114, 1892, стр. 392; Ann. Chim. [7] 6, 1895, стр. 296). Готовят смесь порошка трехоксида бора и магния, придерживаясь соотношения  $\text{Mg} : 3\text{B}_2\text{O}_3$  (1 вес. ч.  $\text{Mg} + 8,6$  вес. ч.  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), помещают смесь в гессенский тигель, закрывают крышкой и вносят в нагретую до красного каления печь Perrot. Не позже, чем через пять минут, начинается реакция, во время которой тигель разогревается до белого каления. По окончании реакции тиглю дают охладиться; вынимается большей частью легко. Наружный черный слой плава, содержащий большое количество азотистого бора и карбидов, отделяют и получают пузырчатую массу бурого цвета, пронизанную белыми кристаллами пироборнокислого магния. Плава обливают соляной кислотой. В остальном поступают, как описано при способе а). Промытый осадок, не содержащий кислоты, кипятят с 10%-ным спиртовым раствором едкого кали, отмывают затем щелочь водой, после чего можно очищать дальше при помощи разбавленной плавиковой кислоты. Промытый осадок сушат в вакууме над фосфорным ангидридом. Он окрашен в бурый цвет и содержит 94—95% В.

Теоретическое уравнение реакции  $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{Mg} = 3\text{MgO} + 2\text{B}$ , но количествам, которые берутся в реакцию, соответствует уравнение:  $3\text{B}_2\text{O}_3 + \text{Mg} = \text{MgB}_4\text{O}_7 + (\text{O}_2 + 2\text{B})$ . Трехокись бора присутствует,



следовательно, в большом избытке; кислород входит в реакцию (с бором). Бор получается аморфным.

с) *Способ Бильца* (Chem.-Ztg. 1908, стр. 735; Rep. стр. 497). *Получение кристаллического бора*. Смешивают 2 вес. части трехокиси бора (или эквивалентное количество ортоборной кислоты  $H_3BO_3$ ) с 4 вес. ч. алюминия и 3 вес. ч. серы, при чем все вещества берутся в виде порошка; смесь помещают в гессенский тигель. Над этой смесью насыпают смесь 9 вес. ч. алюминия и 16 вес. ч. серы (оба вещества берут в порошкообразном виде) и вставляют в нее кусочек ленты магния, который затем и зажигают. Магний, а потом и смесь загораются ослепительно белым пламенем; тигель сейчас же закрывают крышкой. Очень часто тигель растрескивается; поэтому его следует поставить на чистую пластинку шифера, или на тарелку, или в плоскую глиняную чашку. Смесью в тигле имеет вид густой жидкости и как будто кипит. По окончании реакции, которая продолжается только несколько минут, после полного охлаждения, продукт реакции обливают в чашке водой и оставляют стоять 24 часа. При этом сернистый алюминий гидролизуются:  $Al_2S_3 + 3H_2O = 2H_2S + Al_2O_3$ . Когда закончится выделение сероводорода, отделяют раствор декантацией, обливают осадок соляной кислотой и снова оставляют стоять 24 часа. Осадок очищают отмучиванием; более тяжелые кристаллы бора в воде тонут. Осадок можно еще очищать кипячением с концентрированной серной и соляной кислотой. Получить бор совершенно свободным от механических примесей трудно. Он образует мелкие черные кристаллики с металлическим блеском, которые содержат только 83% В, состав их может быть выражен формулой  $AlB_{12}$ . Уравнение реакции для взятых количеств и полного вытеснения бора:  $B_2O_3 + 5Al + 3S = Al_2O_3 + Al_2S_3 + 2B + Al$ .

70. **Борная кислота из буры** (АХ; ВХІІ; СІ). Бура  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ , которую берут для реакции, должна быть чистой (испытание на  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CO_2$ , металлы) и с водой должна давать прозрачный раствор (100 г воды растворяют при 20° 7,9 г, а при 100° 201 г кристаллической буры). Ее очищают, растворяя в воде, фильтруя и выпаривая раствор до кристаллизации.

К насыщенному при нагревании раствору буры прибавляют при кипячении такое количество чистой конц.  $HCl$  (приблизительно 25%-ной), чтобы смесь имела сильно кислую реакцию:  $(Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) + 2HCl = 2NaCl + 5H_2O + 4H_3BO_3$ . На 100 г буры по теории следует взять 50 г воды (берут обычно избыток от 100 до 250 г); 19,12 г  $HCl$ ; 64,85 г  $H_3BO_3$ . Смесью оставляют стоять один день, затем отсасывают и промывают 1—3 раза небольшими количествами холодной воды. Борную кислоту перекристаллизовывают из кипящей воды до тех пор, пока она будет чистой. Чистая борная кислота должна окрашивать бесцветное пламя в зеленый цвет, и раствор ее (1:25) на холоду не должен давать реакцию на  $HCl$ . Сушат ее или при обыкновенной температуре между листами фильтровальной бумаги, или в вакууме над серной кислотой, или же нагревая не выше 70°. Когда надо иметь борную кислоту в виде мелкого порошка, раствор преципитируют, потому что кристаллы борной кислоты трудно растереть в ступке.

При промывании и перекристаллизации теряется много вещества; выход  $\text{H}_3\text{BO}_3$  равен приблизительно 60% теоретического. Из маточных растворов можно получить еще некоторое количество нечистой борной кислоты.

*Растворимость борной кислоты.* 1 вес. ч. борной кислоты растворяется (по Brandes'у и Firnhaber'у) при  $t^\circ$  в  $a$  вес. ч. воды; 1 л воды растворяет при  $w^\circ$  (по Ditte)  $b$  вес. ч. борной кислоты.

$t^\circ$	19	25	50	100	$w^\circ$	0	12	20	40	102
$a$	25,66	14,88	10,16	2,97	$b$	19,47	29,20	39,92	69,91	291,16

Раствор борной кислоты, насыщенный при нагревании, имеет кислую реакцию; реакция раствора, насыщенного на холоду, слабо кислая.

*Отношение к нагреванию.* Начиная со  $100^\circ$ , борная кислота теряет воду и начинает медленно испаряться. При кипячении концентрированного раствора борной кислоты с парами воды улетучивается некоторое количество  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

*Очистка борной кислоты.* Борную кислоту обыкновенно очищают, как было уже указано, посредством перекристаллизации. Испытывают, дает ли проба приблизительно 5 г борной кислоты при плавлении в тигле на паяльной горелке бесцветное стекло. Если стекло имеет серую мутную окраску, это обуславливается обыкновенно присутствием органического вещества (обугленные волоски фильтровальной бумаги и т. п.). В этом случае можно быстро очистить борную кислоту, сплавляя ее с азотнокислым алюминием; застывшую трехокись бора растворяют в воде при кипячении и еще раз выпаривают до кристаллизации.

**71. Мета- и пироборная кислота; трехокись бора (В XII).** При нагревании в течение долгого времени ортоборной кислоты до  $100^\circ$  (лучше на воздушной бане) получается метаборная кислота  $\text{HBO}_2$  или, возможно,  $\text{H}_2\text{B}_2\text{O}_4$ . По внешнему виду она очень мало отличается от ортокислоты, но улетучивается, начиная со  $100^\circ$ . При  $140^\circ$  она начинает переходить в пироборную кислоту  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , при чем происходит плавление. Работать лучше всего с воздушной или песчаной баней; температуру повышают до  $160^\circ$ . Получается вязкая жидкая бесцветная масса, застывающая в хрупкое стекло. Пироборная кислота гигроскопична, во влажном воздухе она делается мутной, вследствие присоединения воды.

В обоих случаях, так же, как при получении трехокси бора, конец реакции лучше всего установить посредством взвешивания. 100 г ортоборной кислоты дают 70,88 г  $\text{HBO}_2$ , или 63,59 г  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , или 56,31 г  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Трехокись бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  получают, нагревая одну из трех борных кислот до спокойного плавления; температуру повышают почти до  $1300^\circ$ . Борная кислота, которую берут для реакции, должна быть чистой (так же, как при получении мета- и пироборной кислоты). Признаком чистоты борной кислоты является образование бесцветного стекла при плавлении пробы.

Работать лучше всего в платиновом тигле приблизительно с 5 г борной кислоты, нагревая на паяльной горелке до полного удаления воды и спокойного плавления вещества. По окончании реакции содержимое тигля или выливают в металлическую чашку, плавающую в воде, или дают тиглю немного охладиться, а затем ставят его еще горячим и закрытым крышкой в холодную воду; трехокись бора отстает от стенок. При больших количествах борной кислоты работают в гессенском тигле, расплавляя борную кислоту в печи, после чего расплавленное вещество выливают. Застывшую трехокись бора следует еще горячей перенести в хорошо закрывающуюся баночку, потому что она чрезвычайно гигроскопична и на воздухе, сейчас же после охлаждения притягивает влагу и делается мутной.  $B_2O_3$  имеет вид бесцветного прозрачного стекла, очень твердого (царапает стекло) и довольно хрупкого. Уд. вес при  $0^\circ$  равен 1,8766.  $B_2O_3$  улетучивается при светлокрасном калении, но заметное улетучивание происходит, начиная только с  $1500^\circ$ . 100 г воды растворяют при  $0^\circ$  11 г, при  $20^\circ$  22,49 г и при  $100^\circ$  164,5 г  $B_2O_3$ . В трехокиси бора растворяются многие окислы и соли, образуя прозрачное стекло, часто характерно окрашенное.

Выход во всех трех случаях соответствует теоретическому; но при получении  $H_2B_4O_7$  и  $B_2O_3$  происходят потери вследствие прилипания сплавленного вещества к стенкам тигля.

## 72. Очистка, обезвоживание и сплавление буры (А I, XII).

Продажная бора часто содержит примеси, особенно кальцинированная, которая, кроме того, никогда не бывает совершенно обезвоженной и обыкновенно содержит механические примеси. Буру испытывают на чистоту следующим образом: 1) Готовят концентрированный раствор, который должен быть прозрачным и бесцветным, что достигается часто только после фильтрования. 2) На пробу разбавленного (1:50) раствора буры, который должен быть прозрачным, действуют сероводородом, а вторую пробу кипятят с углекислым аммонием; в обоих случаях не должно быть ни осадка, ни мутн. 3) Третью пробу разбавленного раствора подкисляют азотной кислотой; не должно происходить выделения пузырьков газа. К одной половине кислого раствора прибавляют хлористый барий, а к другой азотнокислое серебро; не должно быть ни осадка, ни мутн. 4) При сплавлении пробы буры в небольшом тигле должно получаться бесцветностекло.

*Очищают буру* посредством перекристаллизации. Обыкновенная или призматическая бора  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  образует бесцветные прозрачные кристаллы моноклинической системы; водный ее раствор имеет слабощелочную реакцию.

На воздухе бора выветривается с поверхности, при нагревании она плавится в кристаллизационной воде. Начиная с  $80^\circ$ , она теряет воду. Поэтому ее следует сушить при обыкновенной температуре, на воздухе ее не оставляют дольше, чем это нужно для полного высушивания. Т. пл.  $878^\circ$ .

Из раствора буры с уд. весом 1,19—1,24 выделяются при  $60$ — $80^\circ$  октаэдрические кристаллы буры  $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$  правильной системы.

Обезвоживают буру в фарфоровой чашке на песчаной бане, которую нагревают до 400°. Вещество плавится в кристаллизационной воде и при этом весьма сильно вспенивается. Размельчают фарфоровым шпателем; температуру не следует повышать до плавления вещества. Когда вспенивание и выделение воды прекратится, дают охладиться, растирают в порошок и снова кальцинируют до полного обезвоживания. Растирают порошок в предварительно нагретой ступке, и сейчас же помещают его в предварительно нагретую, хорошо закрывающуюся баночку.

Бура плавится при 878°, следовательно, при светлокрасном калении. Плавят в тигле, нагревая паяльной горелкой, затем вливают жидкость в металлическую чашку, плавающую в воде, где она и застывает. Если работа велась в платиновом тигле, его тоже после некоторого охлаждения можно поставить в сосуд с холодной водой; остывшее сплавленное вещество отстает от стенок тигля. Застывшее стекловидное вещество, стекло буры, помещают еще горячим в плотно закрывающуюся баночку, потому что оно притягивает влагу из воздуха и при этом делается мутным. Если расплавленная бура будет непрозрачна, ее сплавляют с азотнокислым аммонием после кальцинирования до тех пор, пока последний совершенно разложится. Органические вещества при этом сгорают (например:  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{C} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}_2$ ), неорганические окисляются, так что при последующем растворении они остаются в виде осадка (например:  $2\text{FeSO}_4 + \text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_3 + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ).

73. Перборат натрия  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (B IV, VIII). (Jaubert. Chem. Ztg. 1904, стр. 1174.—Liebknecht, Chem. Ztg. 1905, стр. 571. Герм. пат. 193 722 германского управления золотых и серебряных руд во Франкфурте на Майне, Ztschr. f. anorg. Ch. 1903, стр. 930).

По уравнению  $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2 = \text{Na}_2\text{BO}_3 + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ , берут эквивалентные количества. Растворяют 62 г борной кислоты в 500 г воды и охлаждают раствором или снегом так, чтобы температура его была 0—10°. Затем вносят небольшими порциями эквивалентные количества перекиси натрия (78 г) и под конец еще небольшой избыток его, при чем тщательно избегают разогревания выше 10°. Оставляют стоять 24 часа при 0—10°, фильтруют и сейчас же отсасывают, промывают осадок спиртом и высушивают в эксикаторе. Получается  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; выход бывает небольшой (28—35% теоретического); это частично объясняется тем, что NaOH, образующийся при реакции, увеличивает растворимость пербората. Поэтому является выгодным нейтрализовать раствор, пропуская углекислый газ или осторожно прибавляя разбавленной серной кислоты в количестве, эквивалентном количеству едкого натра. При высушивании препарата при повышенной температуре, но не выше 70°,  $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  получается в виде белой, твердой, почти фарфоровидной, сплавленной гигроскопичной массы.

В сухом виде соль  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  довольно устойчива. В 100 г воды при 17° растворяется 1,17 г, а при 20° 2,5 г соли. Но водный раствор неустойчив и уже при обыкновенной температуре разлагается по уравнению  $4\text{NaBO}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{NaOH} + 4\text{H}_2\text{O}_2$ . С повышением температуры скорость разложения увеличивается; при действии разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разложение происходит сейчас же.

Раствор 170 г соли и 60 г лимонной кислоты в 1 л воды дает нейтральный 10%-ный раствор перекиси водорода:  $3(\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}) + \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_2\text{BO}_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}_2$ .

74. **Хлористый бор**  $\text{BCl}_3$  (А III; С II, VI). (Gattermann. Berl. Ber. 22, 1869, стр. 195.—Stock и Priess, Berl. Ber. 47, 1914, стр. 3109). Аморфный бор (см. препарат № 69) промывают сначала горячим едким натром, не содержащим кремневой кислоты, а затем водой до нейтральной реакции и сушат на воздухе при обыкновенной температуре. Затем его насыпают рыхлым слоем в тугоплавкую трубку, так, чтобы он занимал только среднюю треть. После того, как трубка будет наполнена совершенно чистым и сухим водородом, ее умеренно нагревают и сушат бор в токе водорода и в нем же оставляют охладиться, когда прекратится выделение водяных паров. Водород вытесняется сухим воздухом. Если при высушивании бор не был перегрет (температура была ниже  $100^\circ$ ), он получается особенно реакционноспособным.

Присоединяют трубку Peligot, которая должна быть охлаждена при помощи охлаждающей смеси по меньшей мере до  $-10^\circ$ , а затем пропускают через прибор медленный ток совершенно сухого хлора. После того, как прибор будет наполнен хлором, умеренно нагревают тугоплавкую трубку, и именно те места, на которых бора нет; через некоторое время начинают нагревать и бор на том конце трубки, через который входит хлор. Если бор обладает свойствами, необходимыми для реакции, хлорирование происходит уже при  $410^\circ$ . Нагревать следует осторожно, потому что бор при слишком высокой температуре восстанавливает из стекла кремний, вследствие чего образуется хлористый кремний.

В приемнике сгущается зеленовато-желтая жидкость, представляющая собою раствор хлора в хлористом боре. По окончании реакции удаляют хлор и ректифицируют. К хлористому бору, который находится в приемнике, все еще стоящем в охлаждающей смеси, прибавляют несколько граммов ртути и взбалтывают до обесцвечивания жидкости ( $\text{Hg} + \text{Cl}_2 = \text{HgCl}_2$ ). В это время готовят трубку для запаивания, верхний конец которой должен быть несколько оттянут, чтобы его можно было удобно запаять. Трубку опускают до верхнего оттянутого ее конца в охлаждающую смесь, находящуюся в цилиндре, и ожидают, когда она охладится по меньшей мере до  $-10^\circ$ . После этого одно колено трубки Peligot закрывают пробкой, а в другое вставляют пробку, через которую проходит трубочка, приводящая газ; длинный конец этой трубочки, отогнутый вниз, должен доходить почти до дна трубки для запаивания. Хлористый бор нагревают приблизительно до  $20^\circ$  (или рукой, или опуская в теплую воду). Хлористый бор перегоняется и сгущается в трубке для запаивания, при чем хотя и происходит сильное образование дыма, но потеря вещества бывает незначительна. Когда перегонится все вещество, запаивают трубку в суженном месте на паяльной горелке, не вынимая ее более, чем это необходимо для запаивания, из охлаждающей смеси.

$\text{BCl}_3$  представляет собою бесцветную жидкость с уд. весом равным 1,434 при  $0^\circ$  и т. кип.  $12,5-18,8^\circ$ . Во влажном воздухе жидкость дымит, так как подвергается гидролизу; водой она разла-

гается на  $\text{HCl} + \text{H}_3\text{BO}_3$ . Выход 40—50% теоретического, если рассчитывать на сухой аморфный бор.

**75. Борофтористый водород  $\text{HBF}_4$  и борофтористый калий  $\text{KBF}_4$**  (А III, VI; В IX; С I, XIII).

а) *Получение раствора борофтористого водорода.* Обыкновенно работают по одному из следующих уравнений:  $3\text{CaF}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{B}_2\text{O}_3 = 3\text{CaSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{BF}_3$  (на 1 г  $\text{B}_2\text{O}_3$  по теории необходимы 3,36 г  $\text{CaF}_2 + 4,22$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) или  $3\text{CaF}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_3\text{BO}_3 = 3\text{CaSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{BF}_3$  (на 1 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$  по теории необходимы 1,89 г  $\text{CaF}_2 + 2,38$  г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

На практике на 1 г трехоксида бора берут 3 г плавикового шпата и 12—20 г английской серной кислоты, или на 1 г борной кислоты — 1,5 г плавикового шпата и 7—11 г английской серной кислоты. При работе с такими количествами с одной стороны избегается образование избытка фтористого водорода (берется меньше, чем следует по теории плавикового шпата), а с другой стороны, благодаря присутствию избытка серной кислоты, фтористый кальций полностью входит в реакцию. Но так как плавиковый шпат, а также применяемые каменные или стеклянные сосуды обыкновенно содержат кремневую кислоту, всегда получается некоторое количество фтористого кремния.

Фтористый бор пропускают в большое количество холодной воды; реакция идет по уравнению:  $4\text{BF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HBF}_4 + \text{H}_3\text{BO}_3$ , но, к сожалению, идет и другая реакция:  $2\text{BF}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HBF}_4 + 2\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$ .

Исходные вещества—трехокись бора или борную кислоту и плавиковый шпат растирают в порошок, тщательно перемешивают, помещают смесь в сосуд, в котором будет происходить выделение газа, вливают английскую серную кислоту и хорошо перемешивают. Ведут реакцию в каменной или стеклянной колбе. Так как при реакции вещество сильно вспенивается, колбу следует наполнять не больше, чем до половины. Из колбы газообразный фтористый бор пропускают в ртуть. Ртуть наливают в чашечку или тигель, которые ставят на дно цилиндра, в цилиндр же наливают воду, но только после того, как конец трубки, подводящей газ, будет опущен в ртуть.

Когда все будет приготовлено, нагревают постепенно колбу до 100° (например, на водяной бане). Выделяющийся фтористый бор проходит через ртуть и, как только придет в соприкосновение с водой, разлагается, но выпадающая борная кислота не забивает конец трубки.

После прекращения выделения газа прибор разъединяют, осторожно вынимают из жидкости сосуд со ртутью и жидкость фильтруют; в фильтрате находится  $\text{HBF}_4$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , количество которой зависит от количества воды.

Раствор, содержащий эти же вещества, можно получить, растворяя борную кислоту в разбавленной плавиковой кислоте до насыщения:  $\text{H}_3\text{BO}_3 + 4\text{HF} = \text{HBF}_4$ . Работают при обыкновенной температуре и с посудой, на которую плавиковая кислота не действует (платина, медь, свинец). Избыток борной кислоты отфильтровывают.

Третий способ был дан Stolba. При этом способе реакцию ведут по уравнению  $2\text{CaF}_2 + 4\text{HCl} + \text{H}_3\text{BO}_3 = 2\text{CaCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{HBF}_4$ .

В колбу помещают смесь 1 вес. ч. борной кислоты + 2,52 вес. ч. порошка плавикового шпата (эти количества являются эквивалентными количествами) и приливают 7,7 вес. ч. 22—23%-ной соляной кислоты (это составляет приблизительно  $\frac{3}{4}$  эквивалентного количества). Колбу соединяют с обратным холодильником (например, с длинной трубкой с шариком посередине) и нагревают ее на асбестовой пластинке до прекращения выделения паров из трубки холодильника. По окончании реакции (при работе с 62 г борной кислоты реакция продолжается 2—3 часа) дают охладиться, разбавляют жидкость половинным объемом воды и фильтруют. В фильтрате находится борофтористый водород, хлористый кальций и избыток борной кислоты.

*Растворы борофтористого водорода* (при описанных способах получения в них может находиться и кремнефтористоводородная кислота) нельзя концентрировать выпариванием, потому что  $\text{HBF}_4$  при выпаривании разлагается на фтористый водород и фтороборную кислоту, соединение изменяющегося состава.

б) *Осаждение борофтористого калия*. К раствору  $\text{HBF}_4$  прибавляют насыщенного при нагревании раствора калийной селитры или хлористого калия до прекращения выделения осадка. В осадке обыкновенно находится и кремнефтористый калий. Осадок отжимают или отсасывают и промывают водой до тех пор, пока промывная жидкость не будет больше давать реакцию на серную или соляную кислоты. Дальнейшую очистку производят, перекристаллизовывая осадок из воды, содержащей аммиак; при этом удаляется кремнефтористый калий. Кристаллы промывают, отсасывают и сушат при  $100^\circ$ .

Борофтористый калий представляет собою белый кристаллический порошок, трудно растворимый в холодной воде. При  $20^\circ$  растворимость равна приблизительно 1:220; немного ниже температуры красного каления он плавится, а при более высокой температуре выделяет фтористый бор.

Выход неочищенной соли составляет приблизительно 70%, а очищенной только 40% теоретического; при вычислении исходят из взятой для работы борной кислоты.

#### 76. Кремний из двуокиси кремния (C V, XII, XIII).

а) *Способ Гаттермана* (Berl. Ber. 22, 1889, стр. 186) дает возможность получить аморфный кремний. Двуокись кремния восстанавливают при накаливании магнием:  $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Si} + 2\text{MgO}$ . Этому уравнению соответствовали бы 1 вес. ч. магния, 1,23 вес. ч.  $\text{SiO}_2$  и 0,58 вес. ч. Si. Но при реакции получается еще кремнистый магний  $\text{SiMg}_2$ , и, чтобы уменьшить происходящую вследствие этой реакции потерю кремния, берется большой избыток  $\text{SiO}_2$ , — а именно на 1 вес. ч. магния 4 вес. ч.  $\text{SiO}_2$ . Лучшее всего идет реакция с чистой двуокисью кремния (из осажденной кремневой кислоты) или с инфузورной землей; иногда реакция идет настолько энергично, что происходит потеря вещества. По этой причине берут кварцевую муку (тонко растертый кварцевый песок). Исходные вещества так же, как различные части прибора, должны быть совершенно сухими.

Порошки магния и кварца тщательно перемешивают (например, берут 10 г  $\text{Mg} + 40 \text{ г SiO}_2$ ). Смесь помещают в толстостенную пробирку (2 — 3 см ширины, 15 см длины); наполняя не больше, чем на одну треть, закрепляют в держателе штатива и равномерно нагревают по всей длине небольшим пламенем паяльной горелки. После этого сильно нагревают дно пробирки острием пламени, при чем пробирку вращают. Происходит реакция с сильным раскаливанием, она распространяется без помощи извне еще приблизительно на 2 см вверх, после чего снова надо нагреть острием пламени то место, где реакция закончилась. Поступают таким образом до тех пор, пока вся смесь прореагирует. В конце реакции часто происходит небольшой взрыв, вследствие того, что проникающая влага воздуха разлагает получившийся кремнистый магний с образованием кремнистого водорода ( $\text{SiMg}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MgO} + \text{H}_4\text{Si}$ ), а этот последний образует с кислородом воздуха взрывчатую смесь.

После охлаждения вещество вынимают из пробирки; оно серого или синевато-черного цвета и должно быть очищено. Его размельчают и бросают в воду. Получающийся кремнистый водород ядовит и самовоспламеняется; следовательно, надо работать в вытяжном шкафу. Когда реакция окончится, сливают воду и наливают  $\text{HCl}$ . Разлагаются последние остатки кремнистого соединения, а  $\text{MgO}$  растворяется. К полученному аморфному кремнию бывает примешано еще некоторое количество невошедшего в реакцию кварца, который можно отделить посредством осторожного отмучивания. Еще лучше положить порошкообразный кремний в платиновую чашку, облить плавиковой кислотой и затем медленно выпаривать. Выпаривание следует производить в особом вытяжном шкафу, потому что  $\text{HF}$  очень ядовит и разъедает стекло и аналогичные силикаты (например, окна вытяжного шкафа); лучше всего работать на дворе.  $\text{SiO}_2$  превращается при действии  $\text{HF}$  в газообразный  $\text{SiF}_4$ .

б) *Способ Вигуру* (Vigouroux, 1897) может быть также применен для получения аморфного кремния. Смешивают растертые в порошок и совершенно сухие 180 вес. ч. возможно чистого кварца, 144 вес. ч. магния и 81 вес. ч. окиси магния. Эти весовые количества соответствуют теоретическим;  $\text{MgO}$  прибавляют, чтобы реакция происходила не слишком энергично. Смесь помещают в тигель, который затем закрывают и нагревают до  $540^\circ$ . При этой температуре реакция происходит с сильным раскаливанием (зажигание можно производить и сверху при помощи зажигательного порошка, см. препарат № 69с). По окончании реакции вещество вынимают из тигля и промывают сначала  $\text{HCl}$ , а затем  $\text{HF}$ . После этого высушивают при  $100^\circ$  и нагревают с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , чтобы разложить образовавшиеся фтористые соли. Осадок промывают водой и высушивают в токе водорода, под конец при слабом красном калении. В зависимости от степени чистоты взятой для реакции кремневой кислоты, получается 97 — 99,6%  $\text{Si}$ .

с) *Кристаллический кремний* получается при медленном охлаждении раствора аморфного кремния в расплавленном цинке. Реакцию можно производить и с неочищенным веществом, полу-



ченным по способу а) или б). Это вещество или аморфный кремний помещают в гессенский тигель, а сверху придавливают десятикратным по весу количеством цинка. Крышку тигля приклеивают глиной, ставят тигель в угольную печь, нагретую не выше т. кип. цинка ( $950^{\circ}$ ) и оставляют на некоторое время при этой температуре. При температуре  $850^{\circ}$  раствор содержит около 1,6% Si, при более высокой температуре несколько больше (Chem. Ztg. 1904, I, стр. 341). После медленного охлаждения вещество вынимают из тигля и обливают его разбавленной HCl (или помещают тигель в HCl). Цинк постепенно растворяется, кристаллы кремния остаются. Их промывают водой до полного удаления HCl и высушивают. Перед высушиванием бывает необходима дополнительная очистка, когда для реакции берется неочищенное вещество, полученное по способу а) или б): кремневую кислоту удаляют отмучиванием, кипятят с разбавленной  $\text{HNO}_3$  и выпаривают с HF.

Полученный по способу а) или б) аморфный кремний представляет темнобурый порошок, похожий на сажу (по Manchot'у это смесь кристаллического кремния и небольшого количества аморфного; также присутствуют большие количества бесцветных примесей; Ztschr. f. anorg. Ch. 120, 1922, стр. 277). При  $1420^{\circ}$  кремний плавится и образует после охлаждения блестящую массу, имеющую вид графита. Кристаллический кремний также имеет вид графита и образует чрезвычайно мелкие кристаллики.

**77. Четыреххлористый кремний  $\text{SiCl}_4$  (А III; С III, VI).** Аморфный кремний нагревают в токе хлора и сжижают полученный  $\text{SiCl}_4$  при сильном охлаждении.  $\text{SiCl}_4$  представляет бесцветную, легко подвижную жидкость с уд. весом 1,4933 при  $15^{\circ}$  и т. кип.  $59^{\circ}$ . Необыкновенно легко разлагается влагой ( $\text{SiCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{H}_4\text{SiO}_4$ ) и поэтому дымит во влажном воздухе. При получении  $\text{SiCl}_4$ , следовательно, необходимо обратить особенное внимание на удаление следов влажности.

Хлор пропускают через промывную склянку с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а затем через довольно большую U-образную трубку, в которой находятся стеклянные бусы, смоченные конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . После этого хлор поступает в трубку, которая лежит в печи для трубок, нагреваемой газом; в этой печи находится совершенно сухой аморфный кремний (лучше всего в фарфоровой лодочке). Газы и пары, выходящие из трубки, проходят в змеевик или в U-образную трубку со сточной трубочкой вниз. Сточную трубочку вставляют при помощи пробки, имеющей два отверстия, в горло колбы Эрленмейера. Во второе отверстие входит трубочка, соединенная с хлоркальциевой трубкой; точно так же открытое колено U-образной трубки закрывают пробкой со стеклянной трубкой, соединенной с хлоркальциевой трубкой. Змеевик или U-образную трубку, а также колбу Эрленмейера окружают смесью из снега или льда и поваренной соли; хлоркальциевые трубки препятствуют проникновению сгущающейся влажности из охлаждающей смеси в прибор. Следует избегать соединений при помощи каучуковых трубок, потому что хлор, а также и четыреххлористый кремний, очень сильно разъедают каучук.

Когда прибор будет наполнен хлором, постепенно нагревают трубку до красного каления. По окончании реакции убирают колбу

Эрленмейера и прибавляют в  $\text{SiCl}_4$  немного ртути. Открытое теперь отверстие пробки закрывают уже заранее приготовленной стеклянной палочкой, взбалтывают  $\text{SiCl}_4$  с  $\text{Hg}$ , после чего опять ставят в охлаждательную смесь. Ртуть соединяется с хлором, растворенным в  $\text{SiCl}_4$ , образуя  $\text{HgCl}_2$ . Когда  $\text{SiCl}_4$  сделается бесцветным, его осторожно сливают со ртути и хлорной ртути в тарированную склянку с плотно закрывающейся стеклянной пробкой. Еще лучше налить  $\text{SiCl}_4$  в трубку для запаивания, которая стоит в охлаждающей смеси и затем ее запаять.

**78. Кремнефтористоводородная кислота; двуокись кремния и кремнефтористоводородный калий** (В III, VIII, IX, XIII). В глиняную банку объемом на  $\frac{3}{4}$  л — 1 л или в стеклянную колбу одинакового объема наливают 500 г английской  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , помещают совершенно сухую смесь 50 г  $\text{SiO}_2$  и 100 г  $\text{CaF}_2$  и хорошо взбалтывают. Сосуд, в котором будет происходить выделение газа, сейчас же закрывают пробкой, со вставленной в нее трубкой два раза согнутой под прямым углом, и ставят на песчаную баню. Длинное, направленное вниз колено газоотводной трубочки опускают в чашечку со ртутью, которая стоит на дне стакана или цилиндра. После этого осторожно наливают в стакан или цилиндр 200  $\text{cm}^3$  дистиллированной воды, при чем ртутный запор трубочки не нарушается, и сейчас же медленно нагревают песчаную баню. Выделяется хлористый кремний  $\text{SiF}_4$ , который выходит под ртутью и, как только доходит до воды, реагирует с ней, превращаясь в кремневую кислоту  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  и кремнефтористоводородную кислоту  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  выделяется в виде студенистого осадка; если осадка собирается слишком много, его частично вычерпывают и фильтруют, собирая фильтрат обратно в склянку или цилиндр.  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  растворяется в воде. В конце реакции песчаную баню сильно нагревают до прекращения выделения газа, затем снимают прибор с песчаной бани, открывают его и сейчас же наливают теплой воды, после чего взбалтывают; без этой меры предосторожности вещество затвердеет в приборе и, его нельзя уже будет вынуть. Выделение газа продолжается 2—2½ часа. По окончании реакции вынимают осторожно тигельными щипцами чашечку со ртутью, после чего жидкость фильтруют. В фильтрате находится  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .

Реакция идет по уравнениям: 1.  $6[\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HF}]$ . 2.  $3[\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SiF}_4]$ . 3.  $3\text{SiF}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4 + 2\text{H}_2\text{SiF}_6$ . На 50 г  $\text{SiO}_2$  надо было бы, следовательно, взять 130 г  $\text{CaF}_2$  + 163,3 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и тогда получилось бы 26,7 г  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  = 16,7 г  $\text{SiO}_2$  и 80 г  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Так как было взято 200  $\text{cm}^3$  воды, концентрация полученной  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  была бы 28,6% с уд. весом 1,2629 (по Stolba).

Но на практике берется большой избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , потому что иначе вещество пенится. Является целесообразным (по Stolba) пропускать пары, выделяющиеся из прибора, через трубку с кусками пемзы, чтобы задержать увлеченные капельки жидкости.  $\text{CaF}_2$  берут меньше, чем следует по теории, чтобы избежать образования свободного  $\text{HF}$ . В качестве  $\text{SiO}_2$  можно взять: порошок кварца, мелкий кварцевый песок, инфузорию земную или осажденную кремневую кислоту; оба последние вещества следует предварительно прокалить. Можно взять также порошок стекла. Чтобы иметь  $\text{CaF}_2$ , берут

порошок чистого плавикового шпата. Чашечку со ртутью можно не брать, если трубочка, приводящая газ, будет с достаточно широким отверстием (Hempel и Hassy, 1900).

$\text{H}_2\text{SiF}_6$  в безводном состоянии неизвестна. Водный раствор бесцветен и имеет сильно кислую реакцию. По Якобсону (Jacobson) раствор  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  можно концентрировать при обыкновенной температуре до 61%; такой раствор имеет уд. вес 1,46 при 25° (Chem. Zentralbl. 1924. II стр. 604). При температуре ниже 0° из раствора кристаллизуются гидраты. Концентрировать раствор выпариванием нельзя; происходит разложение частью вследствие гидролиза ( $\text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 6\text{HF}$ ), а частью вследствие разложения ( $\text{H}_2\text{SiF}_6 = \text{SiF}_4 + 2\text{HF}$ ). По Baur'y, кислота, содержащая 13 $\frac{1}{3}$ %  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , перегоняется без разложения.

Кремневую кислоту, выпавшую в виде студня, промывают водой до исчезновения кислот реакции фильтрата. Промывную воду не следует соединять с водной  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , потому что она содержит растворенную  $\text{H}_2\text{SiO}_4$ . Промытый осадок сушат при 100°; он представляет тонкий, легко распыляющийся порошок  $\text{SiO}_2$ .

*Кремнефтористоводородный калий*  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  получают, нейтрализуя раствор  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  чистым концентрированным раствором KOH. По теории, необходимы 62,3 г KOH, при чем получается 122,3 г  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ . Во время нейтрализации следует сильно взбалтывать, а после нейтрализации оставляют стоять долгое время, чтобы выпавший вначале коллоидальный осадок сделался более плотным и лучше фильтрующимся. Сухой  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  — белый кристаллический порошок, в воде растворяется очень мало (1:790), при красном калении разлагается (на  $2\text{KF} + \text{SiF}_4$ ).

## Натрий

Способы приготовления хлорноватистокислого натрия (4), сернистых солей натрия (15 и 16), гидросернистой (20), серноватистокислой (24), дитионовокислой (25), затем фосфорнокислых солей натрия (41, 42, 53, 54), мышьяковисто- и мышьяковокислой соли (61 и 62), борнокислой и метаборнокислой соли натрия (72 и 73) уже были описаны.

**79. Металлический натрий в запаянной трубке.** Кристаллы натрия. (С I, XII, XIII). Совершенно чистую и сухую тугоплавкую трубку 15—20 мм ширины запаивают на одном конце. На расстоянии приблизительно 20 см от этого конца размягчают стекло на паяльной горелке и вытягивают по возможности короткий конец 3—4 мм ширины. Через открытый конец трубки вводят конусо- или шарообразное сито из чистой проволоочной сетки с мелкими петлями (величина петли самое большое 1 мм) до суженного места трубки так, чтобы оно оставалось неподвижным при опрокидывании трубки. По крайней мере верхний конец сита должен плотно прилегать к стеклянной трубке. На это сито помещают свежесрезанные куски натрия призматической формы (2—3 см длины и такой ширины, чтобы их удобно было помещать в трубку). Эти куски должны быть тщательно очищены от приставшего керосина. Брать их надо

с таким расчетом, чтобы они наполняли открытый конец трубки самое большее до половины, если она имеет приблизительно такую же длину, как трубка ниже сита. Сейчас же после наполнения открытый конец запаивают.

Посредством осторожного нагревания горизонтально лежащей трубки расплавляют натрий, который при этом не должен проходить через сито в нижнюю половину трубки. Появляющаяся блестящая поверхность натрия скоро опять делается тусклой, потому что натрий реагирует с кислородом воздуха и с парами воды, находящимися в трубке. Трубку оставляют лежать несколько дней и снова повторяют эту работу до тех пор, пока блестящая поверхность натрия будет оставаться без изменения. Теперь натрий находится в атмосфере азота (и, возможно, водорода) и под давлением, меньшим атмосферного, потому что весь кислород воздуха вошел в реакцию.

Вносят суженное место трубки и нижнюю ее часть в вертикальном или наклонном положении в воздушную баню, которую нагревают до температуры плавления натрия. После этого нагревают пламенем горелки верхнюю, выдающуюся из воздушной бани, часть трубки до плавления натрия. Легким встряхиванием трубки достигают того, что расплавленный натрий проходит через проводочную сетку вниз. На сите задерживаются нерасплавившиеся  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Очень важно, чтобы натрий не оставался в суженной части трубки. Когда это будет достигнуто, и в нижнюю часть трубки перейдет достаточное количество натрия, вынимают трубку из воздушной бани, дают ей охладиться и запаивают узкую часть. Работать при этом надо осторожно, чтобы на стенках трубки не образовалось вздутий (например, вследствие образования паров натрия), или чтобы они не были втянуты внутрь, вследствие разрежения воздуха. В обоих случаях в трубку может пройти воздух и препарат будет испорчен.

Работу с воздушной баней можно пропустить. В этом случае узкую и верхнюю часть нижней половины трубки нагревают пламенем горелки, чтобы здесь не затвердел стекающий расплавленный натрий. Способ этот предложен, повидимому, Робертом Бунзеном, но в литературе он как будто описан не был (см. Vogemann, Zeitschr. angew. Chemie 35, 1922, стр. 227). Когда хотят получить кристаллический натрий, поступают как при получении моноклинической серы, т. е. дают кристаллизаться из расплавленного состояния. Натрий, находящийся в трубке для запаивания, расплавляют, осторожно нагревая, и собирают его в нижней части трубки, давая ей наклонное положение. Ждут, когда покажутся признаки застывания расплавленного натрия, и сейчас же переворачивают трубку, не встряхивая ее. Незастывшая часть натрия стекает, застывшая же часть остается в виде острых пирамидальных кристаллов. Кристаллы относятся, возможно, к квадратной системе, имеют исчерченные плоскости и красноватый блеск.

Т. пл. натрия  $97,6^\circ$ . Уже при  $100^\circ$  он начинает испаряться, кипит при  $877,5^\circ$ . Пары натрия разъедают стекло, окрашивают его в бурый цвет и делают непрозрачным: вследствие восстановления  $\text{SiO}_2$  в бурую, аморфную модификацию кремния.

**80. Односернистый натрий и его гидраты.** Безводный сернистый натрий  $\text{Na}_2\text{S}$  представляет собою красновато-белое (цвета мяса) или белое пористое, но очень твердое вещество. Красноватая окраска зависит, возможно, от примеси полисернистого соединения.  $\text{Na}_2\text{S}$  очень гигроскопичен и легко изменяется на воздухе.

Из водного раствора односернистого натрия кристаллизуются, в зависимости от концентрации раствора, гидраты с 5 или 9  $\text{H}_2\text{O}$ , а именно, из горячих, концентрированных растворов выделяется первый, а из разбавленных растворов или при испарении—второй.  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  образует безцветные, прозрачные ромбические иголки; они плавятся при  $120^\circ$  и довольно легко растворяются в спирту.  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется в виде бесцветных, прозрачных бледножелтых или красноватых кристаллов, часто достигающих значительной величины и имеющих октаэдрический вид. На воздухе кристаллы делаются влажными, но не расплываются; в спирту они мало растворяются.

Все виды  $\text{Na}_2\text{S}$  на воздухе химически изменяются: при окислении получается  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; при окислении в присутствии влаги получается  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , часто  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и  $\text{NaOH}$ ; при действии влажного углекислого газа— $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ .

а) *Гидраты односернистого натрия* (А III, В I, VII).

В 200 г воды растворяют 100 г  $\text{NaOH}$  и пропускают в раствор при охлаждении хорошо промытый, чистый  $\text{H}_2\text{S}$  до насыщения:  $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ . При пропускании сероводорода большей частью происходит побурение и часто выпадает бурый осадок (главным образом  $\text{FeS}$ ). В этом случае фильтруют (после долгого осаждения) через стеклянную вату. При насыщении сероводородом выпадает еще кристаллический осадок, особенно если раствор был концентрированный. Осадок этот представляет собою  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaOH}$ . При дальнейшем пропускании  $\text{H}_2\text{S}$  он растворяется. Насыщение будет достигнуто, когда пузырьки газа перестанут поглощаться жидкостью. Закрывают сосуд плотно входящей пробкой (быстро, чтобы помешать проникновению воздуха) и оставляют стоять три дня в холодном месте. Кристаллизуется гидрат с 9 $\text{H}_2\text{O}$ . Сливают маточный раствор и оставляют кристаллы в воронке с ситовидной пластинкой, чтобы с кристаллов стекла жидкость. После того, как жидкость стечет, промывают один или два раза небольшим количеством спирта и сушат кристаллы фильтровальной бумагой; если кристаллы достаточно велики, сушат каждый кристалл отдельно. Надо следить, чтобы на кристаллах не оставались волокна бумаги, потому что они разлагаются вследствие сильно щелочной реакции препарата, и появляется побурение. Если кристаллы не выделяются из раствора, раствор концентрируют при нагревании, пропуская ток  $\text{H}_2\text{S}$ . Из маточного раствора при его испарении в вакууме над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  часто выделяются особенно правильно образованные и чистые кристаллы.

Чтобы получить гидрат с 5 $\text{H}_2\text{O}$ , берут концентрированный раствор щелочи, например, 100 г едкого натра на 100 г воды. В остальной работе та же самая.

Можно также насытить  $\text{H}_2\text{S}$  только половину раствора едкого натра и затем прилить вторую половину щелочи:  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{S} = \text{NaSH} +$

$+H_2O$ ;  $NaSH + NaOH = Na_2S + H_2O$ . При последнем способе работы получается значительная экономия времени. Но вода, не связанная химически, в этом случае неполностью насыщается сероводородом и раствор быстрее изменяется на воздухе, чем при полном насыщении.

Можно получить выход, равный 90% теоретического, но обыкновенно получается немного меньше 50%. Кристаллы следует сохранять в хорошо закрывающихся баночках.

б) *Безводный односернистый натрий*  $Na_2S$  (В XII). Работают по Sabatier следующим образом. Нагревают гидрат в реторте, лучше всего на песчаной бане, пропуская быстрый ток водорода. Сначала гидрат плавится в гидратной воде, а затем эта вода испаряется. Нагревание прекращают, когда в выделяющемся водороде не будет больше воды. Получающийся безводный сульфид, в горячем состоянии красный, как мясо; при охлаждении, делается большею частью белым. Его трудно вынуть из реторты, не разбивая последней; сейчас же, как только сернистое соединение будет вынуто, его помещают, если возможно—еще нагретым, в баночку, закрывающуюся герметично. Вследствие реакции взаимодействия со стеклом обыкновенно получается некоторое количество кремневой кислоты.

Получение односернистого натрия восстановлением серноокислого натрия окисью углерода или водородом рекомендовать нельзя. В первом случае, необходима очень высокая температура, во втором случае постоянно получается еще  $NaOH$ ,  $S$  и  $H_2S$ .

81. *Серная печень* (А XII). Хорошо перемешивают равные по весу количества кальцинированной соды и порошкообразной серы, помещают смесь в гессенский тигель, наполняя его не больше, чем на две трети, и затем сплавляют. Небольшие тигли можно нагревать большой горелкой; тигли большей величины нагревают в печи. Нельзя нагревать сразу сильно. Если вылить слишком горячее вещество, происходит частичное разложение; можно охладить и в закрытом тигле и вынуть затем серную печень механическим способом.

Серная печень желто-бурого или зеленовато-бурого цвета, очень гигроскопична и легко окисляется. При лежании на воздухе она покрывается от действия влажного, содержащего углекислый газ, воздуха беловатым налетом серы и серноватистокислого натрия и пахнет сероводородом. В воде серная печень легко растворяется; при подкислении желтого или красно-желтого раствора выделяется  $H_2S$  и получается серное молоко. Серная печень представляет собою смесь нескольких веществ, в наибольшем количестве в ней находятся полисульфиды натрия, в частности  $Na_2S_4$ ; кроме того, имеются  $Na_2S_2O_3$  и  $Na_2SO_4$ . При равных весовых количествах серы и углекислого натрия реакция происходит приблизительно по следующему уравнению:  $3Na_2CO_3 + 10S = 2Na_2S_4 + Na_2S_2O_3 + 3CO_2$ ; образование других сернистых соединений и серноокислого натрия при этом не принято во внимание. Выход твердого вещества, вычисленный по этому уравнению, должен был бы составить несколько больше 82%.

Надо заметить, что можно брать и другие весовые соотношения, например: 1 вес. ч.  $S$  на 1,54 вес. ч.  $Na_2CO_3$ . В этом случае реакция

может быть выражена уравнением:  $7\text{Na}_2\text{CO}_3 + 15\text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{Na}_2\text{S}_4 + \text{Na}_2\text{S}_4 + 7\text{CO}_2$ , но это уравнение также является проблематичным. Первая смесь, содержащая больше серы, сплавляется легче.

**82. Очистка и сплавление поваренной соли** (А I, III; В IX, XII)  
В продажной поваренной соли могут быть следующие примеси:  $\text{MgCl}_2$ , который делает поваренную соль гигроскопичной, сернокислые соли натрия, магния и кальция,  $\text{CaCl}_2$ , следы иода и брома (они здесь не будут приняты во внимание),  $\text{FeCl}_3$ , получающийся из выпаривательных сосудов при действии на них  $\text{MgCl}_2$  при высокой температуре) и кристаллизационная вода. Имеются еще и механические примеси. Конечно, вышеуказанные примеси присутствуют не все одновременно. На  $\text{SO}_3$  делают реакцию с  $\text{BaCl}_2$ , на  $\text{Mg}$ —с фосфорнокислым натрием и аммонием, на щелочноземельные и тяжелые металлы—со щавелевокислым аммонием, содой, сернистым аммонием и т. д., на  $\text{Fe}^{+++}$   $\text{KCNS}$ , на  $\text{K}$  с хлорной платиной или азотисто-кислой солью натрия-кобальта.

а) *Очистка осаждением примесей.* Прежде всего готовят раствор поваренной соли (приблизительно 1:3), фильтруют его и осаждают известковым молоком и хлористым барием, при чем отделяются  $\text{Mg}$  и  $(\text{SO}_4)$ . Из прозрачного фильтрата осаждают раствором соды (он должен быть чистым) кальций и барий, после чего фильтрат подкисляют  $\text{HCl}$ . Можно осадить только содой и подкислить фильтрат, при этом  $\text{Mg}$  осаждается не полностью, а  $(\text{SO}_4)$  совсем не осаждается. При многократной перекристаллизации сернокислые соли остаются в маточном растворе. Чтобы отделить калий, сначала приливают к соли такое количество 65%-ного спирта, чтобы растворилось приблизительно  $\frac{2}{3}$  соли, а затем прибавляют немного хлорной платины и сливают раствор после полного его просветления. К раствору прибавляют  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,—выпадает избыток платины. Фильтрат выпаривают досуха и нагревают до удаления избытка  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Но большую часть небольшие количества  $\text{KCl}$  при перекристаллизации остаются в маточном растворе, так что осаждение хлорной платиной бывает излишне. Во всех случаях раствор чистой поваренной соли сильно концентрируют и полученный преципитат отсасывают, не применяя фильтра (в воронку вставляют платиновый конус или пластинку для фильтрования). Затем соль помещают в фарфоровую или платиновую чашку и сушат при энергичном помешивании, осторожно нагревая непосредственно пламенем горелки или на песчаной бане. Нагревать можно до начала красного каления. Должен оставаться совершенно белый, кристаллический порошок, который тщательно растирают.

Если хотят получить кристаллы, готовят раствор, насыщенный при комнатной температуре, прибавляют к нему несколько капель  $\text{HCl}$  и дают испариться на воздухе. Чтобы предохранить раствор от попадания пыли, сосуд прикрывают фильтровальной бумагой. Получаются бесцветные прозрачные кубы (в присутствии следов борной кислоты или мочевины выпадают и октаэдры).

б) *Очистка соляной кислотой.* Этот способ является наиболее удобным; он основан на том, что поваренная соль в дымящей  $\text{HCl}$  почти нерастворима, в то время как примеси к ней растворяются

значительно легче, а часто и очень легко. Из насыщенного раствора поваренной соли на каждую молекулу растворенного хлористого водорода выпадает приблизительно одна молекула поваренной соли. Например, чтобы из 50 г поваренной соли приготовить раствор, насыщенный при 15°, по нашим таблицам растворимости мы должны взять приблизительно 112 г воды. Это количество воды при 15° абсорбирует (по Dittmar'у и Roscoe)  $112 \cdot 0,747 = 83,664$  г HCl. Так как для осаждения 1 мол. NaCl требуется 1 мол. HCl, на 50 г NaCl надо иметь только 31,19 г HCl; следовательно, полное насыщение не является необходимым. Внешним признаком окончания реакции можно считать прекращение выпадения поваренной соли и выделение из жидкости HCl, который дымит на воздухе.

Хлористый водород проще всего получать в аппарате Киппа, действуя английской  $H_2SO_4$  на нашатырь; 31,19 г HCl (если мы примем это верное только приблизительно число) соответствуют 25 л газа; следовательно, пропускать газ надо долгое время. Равномерный ток хлористого водорода можно также получить, действуя на каменную соль  $H_2SO_4$  при умеренном нагревании или приливая по каплям английскую  $H_2SO_4$  к конц. HCl. Чтобы газ промыть, высушить и чтобы одновременно можно было следить за скоростью его выделения, аппарат Киппа соединяют с промывной склянкой с  $H_2SO_4$ . Раствор поваренной соли наливают в стакан, который охлаждают снаружи водой, чтобы температура его оставалась равной той, при которой был приготовлен насыщенный раствор поваренной соли. Следовательно, в раствор соли должен быть опущен термометр. Пропускать хлористый водород в жидкость лучше всего через воронку, трубку которой сгибают под углом. Воронку опускают в жидкость на глубину нескольких миллиметров. Благодаря широкому отверстию воронки, закупоривания не происходит; если же взять обыкновенную стеклянную трубку, отверстие ее легко может быть забито выпадающими кристалликами поваренной соли. Работать следует, насколько это возможно, без перерыва до окончания выпадения соли. Когда бывает необходимо сделать продолжительный перерыв, сливают жидкость в хорошо закрывающуюся склянку, а выпавшую уже соль отсасывают.

Соль, выпавшую при пропускании HCl, отсасывают, употребляя воронку со вставленным платиновым конусом или пластинкой для фильтрования и промывают несколько раз возможно малыми количествами чистой дымящей HCl. Затем сушат, как и при работе по способу а (но в вытяжном шкафу, вследствие выделения паров HCl).

с) Чтобы получить сплавленную поваренную соль, соль после высушивания нагревают в платиновой чашке до плавления (по Ferguson'у т. плавл. NaCl 803,4°; по Roberts'у 800,4°; Chem.-Ztg. 1923, Rep. стр. 153 и Chem. Zentralbl. 1924, II, стр. 159); чрезмерно сильного нагревания следует избегать, потому что, уже начиная с т. плавл., жидкая поваренная соль испаряется. Когда вся соль расплавится, прекращают нагревание, ставят чашку на холодную каменную пластинку и покрывают ее жестью. При застывании соль отстает от чашки. Можно также охладить расплавленную соль, выливая в никелевую или платиновую чашку, плавающую в холодной воде; в этом случае расплавленная соль обыкновенно не при-



стает к сосуду. Надо заметить, что чистая сплавленная поваренная соль после охлаждения имеет гладкую поверхность и блестящий излом, а не совсем чистая—ясно кристаллическое сложение и листовидный излом.

При тщательной работе получается выход 80—90% от взятой соли.

**83. Кислый серноислый натрий  $\text{NaHSO}_4$  и  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (В I, X, XII, XIII).**

а) *Получение в качестве побочного продукта* при получении  $\text{HCl}$  по уравнению  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$  (см. препарат № 3) и при получении  $\text{HNO}_3$  (см. препарат № 33). В обоих случаях реакция должна быть доведена до конца, т. е. в остатке не должна оставаться неразложенная поваренная соль (при получении  $\text{HCl}$ ) или не вошедшая в реакцию чилийская селитра (при получении  $\text{HNO}_3$ ). В некоторых случаях остаток следует нагревать еще с небольшим избытком английской  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем остающуюся кислоту соль осторожно сплавляют, все время помешивая до прекращения вспенивания (высшая температура приблизительно  $250^\circ$ ), или до тех пор, пока взятая капля будет сейчас же застывать в твердую массу. По окончании нагревания выливают жидкость на холодную изразцовую пластинку или в кварцевую чашку, плавающую в воде. Получают блестящее белое вещество, которое разбивают на куски. Если вещество содержит еще свободную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , его растирают в порошок и обрабатывают спиртом, который растворяет всю свободную кислоту и только очень немного соли.

б) *Получение из глауберовой соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$* . 30 г глауберовой соли растворяют в разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и берут такое ее количество, чтобы в растворе имелось 7 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 4,3 г  $\text{H}_2\text{O}$ . Затем, если хотят иметь кристаллы  $\text{NaHSO}_4$ , раствору дают испаряться при  $50^\circ$ , или концентрируют без кипячения до насыщения и затем преципитируют или дают медленно охладиться до комнатной температуры: выпадают кристаллы  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

*Свойства соли.*  $\text{NaHSO}_4$  образует прозрачные, длинные триклинические столбик, которые делаются на воздухе матовыми; они не гигроскопичны.  $\text{NaHSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  выпадает в виде больших крупных, бесцветных моноклинических призматических кристаллов; они гигроскопичны и при осторожном нагревании теряют воду. Обе соли в разбавленном водном растворе при кипячении разлагаются и получается  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . При нагревании сухой соли, не содержащей кристаллизационной воды, выше температуры плавления ( $315^\circ$ ) происходит разложение:  $4\text{NaHSO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . При сильном нагревании до красного каления разлагается и пирсерноокислая соль:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ .

**84. Углекислый натрий и его гидраты. Двууглекислый натрий (А II; В I, XII, XIII).** Из горячего раствора воды  $32^\circ \text{Bé}$  (уд. в. 1,2849; при  $30^\circ$  соответствует концентрации 26,04 вес. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или 70,28 вес. %  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) или из менее концентрированного выкристаллизовывается  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Бесцветные моноклинические кристаллы плавятся при  $34\text{—}34,5^\circ$  в кристаллизационной воде, при чем частично получается гидрат с меньшим содержанием воды, и ему обычно приписывают формулу  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , (но

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  может получаться с 2 или  $3\text{H}_2\text{O}$ ). На воздухе соль быстро выветривается и постепенно превращается в порошкообразное вещество, которое при  $12,5^\circ$  представляет собою пентагидрат, при температуре же  $38^\circ$  или в эксикаторе при обыкновенной температуре — моногидрат. Растворимость в воде кристаллической соды возрастает с понижением температуры; при  $34^\circ$  наблюдается максимум растворимости и возможно выпадение десятиводного гидрата из раствора.

При кипячении раствора соды выпадает *моногидрат*  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в виде чешуйчатых кристаллов ромбической системы. Это же соединение выкристаллизовывается из насыщенного водного раствора при  $25^\circ$ — $27^\circ$  или  $75^\circ$ — $85^\circ$  в виде четырехсторонних ромбических табличек.

Лучший способ получения  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  следующий. Кипятят в колбе насыщенный раствор соды до выпадения большей части соли, затем горячую еще колбу закрывают пробкой и дают ей охладиться. Сливают маточный раствор с кристаллов и сейчас же промывают их горячим спиртом для окончательного удаления маточного раствора. Соль сушат над хлористым кальцием. Если хотят обойтись без промывания спиртом, кристаллы следует подвергнуть быстрой сушке при нагревании, потому что в противном случае они присоединяют воду из маточного раствора и превращаются в десятиводный гидрат. Если дать кристаллам десятиводного гидрата выветриться и затем нагреть оставшийся порошок до  $40$ — $50^\circ$ , получается дигидрат  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

*Моногидрат* при нагревании в кристаллизационной воде не плавится; при  $87$ — $100^\circ$  он делается безводным. Можно получить таким образом ряд гидратов углекислого натрия, а именно с 1, 2,  $2\frac{1}{2}$ , 3, 5, 6, 7, 10 и 15  $\text{H}_2\text{O}$ .

*Углекислый натрий*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  называют обыкновенно кальцинированной содой, потому что его получают при нагревании сухой соды (calcinieren). Нагревать лучше всего в платиновой чашке осторожно, непосредственно пламенем горелки, не давая веществу плавиться. Работу можно считать оконченной, когда прекратится уменьшение веса. Кальцинированная сода представляет белый порошок, растворяется в воде с повышением температуры, в сухом состоянии плавится приблизительно при  $850^\circ$ , теряя при этом некоторое количество  $\text{CO}_2$ ; при температуре белого каления довольно летуча.

Все виды соды имеют в растворе сильно щелочную реакцию и разъедают (при нагревании концентрированных растворов) стекло, а при плавлении и фарфор.

Двууглекислый натрий  $\text{NaHCO}_3$  образует моноклинические таблички, большую частью соединенные в корку; в продажу  $\text{NaHCO}_3$  поступает в виде тонкого белого порошка слабо щелочного вкуса; в чистом виде щелочной реакции не имеет. Часто наблюдающаяся щелочная реакция раствора обуславливается присутствием небольшого количества  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . В воде  $\text{NaHCO}_3$  растворяется сравнительно немного (например, 100 вес. ч. воды при  $15^\circ$  растворяют меньше 9 вес. ч.  $\text{NaHCO}_3$ ). В растворе происходит диссоциация, в результате которой получается  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{CO}_2$ ; особенно легко происходит эта реакция при нагревании; при непрерывном кипячении она может постепенно дойти до конца. При нагревании сухой

соли до  $70^\circ$  выделяется вода, а начиная с  $120^\circ$  и  $\text{CO}_2$ , и происходит превращение в кальцинированную соду:  $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .

Получают  $\text{NaHCO}_3$  в большом масштабе по аммиачному способу Сольвея. Очень чистая  $\text{NaHCO}_3$  получается, если растворить  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в 80%-ном спирте (способ Pesci) и пропустить в раствор избыток  $\text{CO}_2$ . Выпавший  $\text{NaHCO}_3$  промывают спиртом и сушат. Надо заметить, что растворимость  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  в спирте незначительна. Наконец, следует еще упомянуть способ Mondésir'a: смачивают кальцинированную соду таким количеством воды, которое необходимо для моногидрата (на 100 вес. ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  надо взять 17 вес. ч.  $\text{H}_2\text{O}$ ) и прибавляют несколько процентов (3—5) готового  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Затем пропускают сухую чистую  $\text{CO}_2$ . Происходит быстрое присоединение  $\text{CO}_2$ , сопровождающееся разогреванием.

*Получение чистой кальцинированной соды.*

а) *Из продажной соды.* Продажная сода может содержать много примесей, и обыкновенно сода, полученная по способу Леблана, бывает менее чиста, чем сода, полученная аммиачным способом. Часто в соде содержится нерастворимая примесь, которую можно отделить посредством растворения и фильтрования. В соде также встречаются следующие соли натрия: почти всегда  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaCl}$ , реже кремнекислая, азотнокислая, фосфорнокислая, мышьяковистокислая. Часто содержится и свободный  $\text{NaOH}$ ; его обнаруживают, осаждая раствор соды раствором  $\text{BaCl}_2$  и определяя щелочную реакцию раствора при помощи фенолфталеина. Из солей других металлов надо указать соли калия, аммония, кальция, магния и тяжелых металлов (главным образом железа).

При получении чистой соды, конечно, надо исходить из возможно более чистого сорта соды. Соду очищают повторной перекристаллизацией (преципитацией) от хлористой и сернистой соли; одновременно с этим отделяется большая часть и других примесей. Только соединения железа не могут быть полностью удалены этим способом. Когда необходимо бывает их удалить, Stas рекомендует кальцинировать соль после перекристаллизации и затем обработать водой, при чем последнюю следует брать в количестве недостаточном для полного растворения; после этого раствор сливают и испытывают его на содержание железа (раствор при пропускании  $\text{H}_2\text{S}$  не должен более окрашиваться в зеленый цвет). Если проба покажет, что железо еще не удалено полностью, слитую жидкость снова выпаривают, кальцинируют и т. д. Чистую соду кальцинируют (см. выше).

б) *Из двууглекислого натрия.* Эта соль имеется в продаже в более чистом состоянии, чем сода; она легко может быть очищена.

При этом не следует работать с малыми количествами вещества, потому что при излагаемом методе происходит всегда значительные потери. Берут 500—1000 г  $\text{NaHCO}_3$  и превращают ее в густую кашу, прибавляя немного воды. Эту кашу переносят в воронку с влажным фильтром или с ситовидной пластинкой, покрытой фильтровальной бумагой; в обоих случаях массу равномерно придают так, чтобы в ней не оставалось пустот. На поверхность накладывают двойной фильтр, имеющий диаметр на несколько

сантиметров больше, чем поверхность массы, и отгибают выдающуюся часть фильтра вверх, так что получается как бы блюдце, края которого по всей длине прилегают к стеклу воронки. В это блюдце наливают, лучше всего, раствор чистого  $\text{NaHCO}_3$ , насыщенный при обыкновенной температуре. При отсутствии чистого  $\text{NaHCO}_3$  можно взять даже чистую воду; но в этом случае потеря будет больше, потому что в верхних слоях вода сначала насыщается двууглекислым натрием. В насыщенном растворе  $\text{NaHCO}_3$  соль уже не растворяется, но в нем растворяются примеси, в ней имеющиеся. Время от времени собирают немного фильтрата в пробирку, подкисляют чистой  $\text{HNO}_3$  и испытывают одну половину  $\text{BaCl}_2$ , а другую—азотнокислым серебром  $\text{AgNO}_3$ . Сернокислая соль отмывается довольно быстро, хлористая же соль—труднее. По мере того, как объем вещества в воронке уменьшается, следует осторожно приливать блюдце. Надо также следить за тем, чтобы в воздухе не было паров кислот и других паров и газов, которые растворяются в воде. Работать можно и с нутчем, но в этом случае отсасывают медленнее. Зато осадок в воронке в заключение может быть почти полностью освобожден от воды, для чего усиливают отсасывание.

Осадок растворяют в кипящей воде и фильтруют, так как большую часть в нем еще присутствуют механические загрязнения. Фильтрат концентрируют и преципитируют, преципитат отсасывают, сушат (в сушильном шкафу) и кальцинируют. При тщательной работе получается выход  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  около 60% от теории.

(Если в препарате содержится кремневая кислота, раствор не преципитируют, но помещают в него куски  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и выпаривают досуха, под конец нагревают на песчаной бане, остаток растворяют и кремневую кислоту отфильтровывают).

## Калий

Выше уже было описано приготовление следующих препаратов: хлорнокислого калия (6), пиросульфата калия (19), тритионата калия (26), мышьяковистокислого калия (57), калия пиромышьяковистокислого (58), однометаллической калиевой соли мышьяковой кислоты (63), борефтористого калия (75), кремнефтористого калия (78).

85. **Металлический калий в атмосфере азота. Жидкий сплав калия-натрия в атмосфере азота (С XII, XIII).** В обоих случаях работают точно так же, как при приготовлении препарата металлического натрия в запаянной трубке (см. препарат № 79). Принимая во внимание более низкую температуру кипения калия, работу в воздушной бане опускают и нагревают непосредственно пламенем горелки Бунзена. Калий—металл серебристо-белого цвета с синеватым блеском, плавится при  $62,1-62,5^\circ$ . Кипит при  $667-758^\circ$ , образуя оливко-зеленые пары, которые сейчас же разлагают стекло, при чем выпадает аморфный кремний. Застывший калий часто имеет зернисто-кристаллическое строение. Кристаллы калия получить труднее, чем кристаллы натрия; они представляют собою притупленные октаэдры тетрагональной системы. При нагревании на воздухе калий воспламеняется и горит бледно-фиолетовым пламенем; воду он разлагает очень энергично, выделяющий водород загорается.

**Сплавы калия-натрия**, содержащие 25—91% калия, представляют собою при 0° жидкость, а при комнатной температуре имеют свойства, напоминающие свойства ртути: они серебристо белы, стекла не смачивают (мениск как у ртути). На воздухе самовоспламеняются и очень легко окисляются. Здесь будут описаны главным образом сплавы, отвечающие соотношениям:  $K:Na_2$  и  $K:Na$ ; в первом находится приблизительно 46% калия, а во втором—63%. С увеличением содержания натрия повышается температура плавления; сплавы, содержащие более 75% натрия, хрупки и кристалличны. По данным Курнакова и Пушина, существуют два эвтектических сплава, а именно  $K_2Na$  и  $K_2Na_3$ . Чтобы приготовить сплав, быстро отвешивают приблизительно количества металлов, отрезая кусочки их на воздухе или лучше под керосином. Затем кусочки, совершенно освобожденные от керосина, помещают в трубку, находящуюся выше суженной части, трубку сейчас же закрывают и, укрепив ее горизонтально на железном кояце штатива, на треножнике или на чем-нибудь подобном, осторожно сплавляют оба металла. Жидкий сплав очень быстро соединяется с кислородом.

Оставляют сплав лежать несколько дней, при чем, осторожно приводя его в движение, часто возобновляют блестящее металлическое зеркало до тех пор, пока оно сделается постоянным. Только после этого осторожно наклоняют трубку узким, закрытым проволоочной сеткой концом вниз и дают стечь жидкости в нижнюю часть трубки, после чего ее запаивают.

**86. Односернистый калий  $K_2S$  (A III; B V, XII). Способ Берцелиуса (Berzelius).**

Совершенно сухой и растертый в тонкий порошок  $K_2SO_4$  помещают в фарфоровую лодочку, которую вдвигают в тугоплавкую стеклянную трубку. Трубку вставляют в печь для трубок и пропускают ток чистого и сухого водорода. После того, как трубка будет наполнена водородом, ее медленно нагревают, избегая светлокрасного каления.  $K_2SO_4$  восстанавливается, в сернистую соль с выделением паров воды; к сожалению, последняя реагирует, обыкновенно с фарфором, при чем получается, конечно в небольших количествах, кремнекислый калий и сероводород. Реакцию можно считать оконченной, когда холодная стеклянная палочка, которую держат в атмосфере газа, выделяющегося из трубки, не будет более покрываться налетом. Если нагревание было слишком сильное,  $K_2S$  обыкновенно нельзя бывает вынуть из лодочки, потому что он при температуре светлокрасного каления плавится и пристает к фарфору. Чистый  $K_2S$  белого цвета, но обычно полученный препарат бывает окрашен в светлокрасный, как киноварь, цвет (вследствие образования небольшого количества полисернистого соединения). Он очень гигроскопичен, и поэтому его не следует оставлять на влажном воздухе. Полноту восстановления устанавливают посредством взвешивания по окончании реакции: если выход больше теоретического, реакция еще не окончена.

**87. Калийная серная печень. (A VII, XII).**

Смешивают 1 вес. ч. S и 2 вес. ч.  $K_2CO_3$  и помещают смесь в гессенский тигель, наполняя его не больше, чем на две трети объема.

Тигель закрывают крышкой и умеренно нагревают пламенем горелки до тех пор, пока вещество будет находиться в спокойном жидком состоянии и взятая проба будет растворяться в воде без выделения серы, давая совершенно прозрачный раствор. Когда это будет достигнуто, выливают содержимое тигля на холодную изразцовую пластинку и дают ему застыть, после чего разбивают на куски и сейчас же помещают в герметично закрывающуюся баночку. Если вещество было нагрето слишком сильно, перед выливанием ему дают немного охладиться так как иначе на воздухе легко происходит разложение (сгорание серы).

Калийная серная печень имеет вид бурых, как печень, кусочков, которые во влажном воздухе быстро покрываются светлозеленым налетом (выделяется сера и образуется углекислая соль) и пахнут сероводородом. При лежании на воздухе серная печень расплывается. Она должна растворяться в 2 вес. ч. воды, давая совершенно прозрачный желтый или желто-зеленый раствор. При подкислении уксусной кислотой должно происходить обильное выделение серы; одновременно выделяется, конечно, и сероводород.

Весовые количества веществ, взятых в реакцию, довольно точно соответствуют молекулярному соотношению  $6K_2CO_3 + 13S$ . Реакция проходит по уравнению:  $6K_2CO_3 + 13S = 6CO_2 + 2K_2S_2O_3 + 3K_2S_2 + K_2S_3$  или  $2(6K_2CO_3 + 13S) = 12CO_2 + 3K_2SO_4 + 7K_2S_2 + K_2S_4 + K_2S_5$ .

Вообще говоря, при более высоких температурах получаются сульфиды с меньшим содержанием серы, а при более низких температурах—сульфиды с большим содержанием серы. Например, при  $240-250^\circ$  происходит реакция  $4K_2CO_3 + 16S = 4CO_2 + K_2SO_4 + 3K_2S_5$ ; выше  $600^\circ$  пентасульфид не получается. Образованию высших сульфидов способствует присутствие избытка серы; сера, прибавленная в количестве большем, чем следует по соотношению  $K_2CO_3 : 4S$ , улетучивается и в реакцию не входит.

**88. Хлористый калий KCl, очистка и получение (A III, VIII, B IX, XII).** Продажный KCl часто содержит сернокислую соль, поваренную соль, соли магния, железа и алюминия, а также кремневую кислоту.

а) *Очистка при помощи хлористого водорода.* Так как KCl в конц. HCl почти не растворяется, для очистки его можно применить тот же способ, который применяется для очистки поваренной соли (см. препарат № 82b).

б) *Очистка по способу Bender'a.* 500 г продажного KCl растирают с  $1\frac{1}{2}$  л холодной воды в ступке объемом на 3 л, после чего фильтруют через складчатый фильтр в фарфоровую чашку объемом на 3 л. К фильтрату, который должен быть прозрачным, прибавляют известковое молоко, приготовленное из 5 г извести, и раствор 12 г чистого  $BaCl_2$ , после чего перемешивают и дают осесть. Прозрачный раствор испытывают раствором  $BaCl_2$  на полноту осаждения. Если полнота осаждения достигнута, фильтруют через гладкий фильтр в стакан, прибавляют 15 г чистого поташа, перемешивают и, после того, как осадок осядет, фильтруют в чашку. Фильтрат нагревают до кипения, нейтрализуют разбавл. HCl (слабо кислая реакция допускается) и концентрируют до объема приблизительно  $\frac{1}{2}$  л, нагревая непосредственно пламенем горелки. Выпадает чистый

КСі. После охлаждения фильтруют, отсасывают и переносят хлористый калий в фарфоровую чашку. Чашку ставят на песчаную баню и постепенно нагревают, перемешивая препарат до полного его высыхания.

Препарат, очищенный по способу а) или б), испытывают на чистоту, особенно на содержание сернокислой соли, щелочноземельных металлов и тяжелых металлов. При очистке по способу а) поваренная соль отделяется не полностью, при очистке по способу б) могут остаться следы солей железа и кремневой кислоты.

с) *Получение чистого препарата.* Исходят из химически чистого едкого кали, который слабо подкисляют химически чистой НСі, после чего кипятят. Слабо кислая реакция при кипячении должна оставаться. Затем концентрируют и преципитируют, после чего отсасывают и промывают два или три раза чистой дымящей НСі. Далее поступают, как и при способе б).

КСі образует бесцветные или белые кубы или чисто белый кристаллический порошок. В воде он легко растворяется, в спирте не растворяется. По Roberts'y, он плавится при  $770,3^{\circ}$  (Chem. Zentralbl. 1924, II, стр. 159) и застывает в прозрачную стекловидную массу, иногда кристаллическую, состоящую из кубов. Если в расплавленном веществе замечается осадок в виде блестящих точек (следы кремневой кислоты или глинозема), жидкую часть осторожно сливают с этого осадка. При более высокой температуре КСі испаряется, но несколько труднее, чем NaCl.

89. Сернокислый калий  $K_2SO_4$  из остатка, образующегося при получении красной дымящей  $HNO_3$  из калийной селитры (А I, X, XII, XIII). Остаток, получающийся в реторте (теоретически он состоит из  $K_2SO_4$ ), растворяют в горячей воде и раствор, если это необходимо, фильтруют. Фильтрат испытывают синей лакмусовой бумагой (он должен быть нейтральным) и делают реакцию на присутствие азотнокислой и хлористой соли. Если фильтрат чист, его концентрируют и преципитируют. Если присутствуют азотнокислая или хлористая соль, раствор выпаривают досуха и нагревают осадок с конц.  $H_2SO_4$  до полного разложения азотнокислой и хлористой соли. Кислую сернокислую соль разлагают осторожно, нагревая сухой осадок до начала красного каления. Небольшое количество присутствующей натриевой соли можно удалить посредством перекристаллизации. Если же  $Na_2SO_4$  присутствует в большом количестве (приблизительно 1 мол.  $Na_2SO_4$  на 3 мол.  $K_2SO_4$ ) поступают по способу Sonstadt'a, а именно готовят при кипячении насыщенный раствор и на каждые 100 г  $K_2SO_4$  прибавляют 22,44 г КСі, (приблизительное соотношение  $2K_2SO_4 : KCl$ ). Так как при этом происходит увеличение концентрации ионов калия, равновесие смещается в сторону образования осадка  $K_2SO_4$ .  $Na_2SO_4$  также превращается частично в  $K_2SO_4 + NaCl$ . Перекристаллизацией могут быть отделены и присутствующие следы хлористой соли.

Сернокислый калий образует бесцветные, твердые мелкие кристаллы ромбической системы, имеет горько-соленый вкус, не гигроскопичен, в спирте не растворяется. Плавится сернокислый калий при  $1079^{\circ}$ .

## 90. Кислый сернокислый калий $\text{KHSO}_4$ (В X, XII).

а) *Получение в качестве побочного продукта* при получении азотной кислоты из  $\text{KNO}_3$ . Когда прекращается выделение паров  $\text{HNO}_3$ , в реторте остается расплавленное вещество. Его выливают в тонкостенную фарфоровую чашку, предварительно нагретую на песчаной бане, и долго нагревают на песчаной бане до  $280^\circ$ . Если при получении  $\text{HNO}_3$  было взято должное количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , оставшееся еще некоторое количество селитры при нагревании полностью разложится. Через некоторое время берут стеклянной палочкой пробу, растворяют ее в воде и испытывают на присутствие азотнокислой соли. Если азотнокислая соль более не присутствует, выливают расплавленное вещество в никелевую чашку, плавающую в холодной воде, или на холодную изразцовую пластинку и дают застыть. Застывшую массу разбивают на куски, которые должны быть блестящего белого цвета. Если и после продолжительного нагревания до  $280^\circ$  селитра еще остается, это указывает на то, что было взято недостаточно серной кислоты. В этом случае следует осторожно прибавить несколько капель нагретой до  $280^\circ$  конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и затем нагреть постепенно до  $400^\circ$ , чтобы выпарить свободную кислоту. Но этот способ не особенно хорош. Делают испытание на присутствие  $\text{Na}$ ,  $\text{NO}_3$  и  $\text{Cl}$ .

б) *Получение из хлористого калия по способу Krüss'a*. К 28 г предварительно нагретой чистой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  прибавляют 20 г чистого  $\text{KCl}$ . Работать лучше всего в платиновой чашке. Нагревают небольшим пламенем горелки Бунзена до прекращения выделения хлористого водорода, после чего дают расплавленному веществу застыть. Застывшее вещество имеет крупнокристаллическое сложение (абсолютной серной кислоты берется только 26,3 г).

Кислый сернокислый калий образует таблитчатые или ромбоэдрические кристаллы ромбической системы, а иногда нити с шелковистым блеском; он имеет сильно кислый вкус, растворяется в воде. В разбавленном растворе происходит гидролиз ( $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ), из кипящего раствора кристаллизуется смесь  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и  $\text{KHSO}_4$ . При нагревании до  $200$ — $300^\circ$  сухой  $\text{KHSO}_4$  плавится, при температуре красного каления от него отщепляется  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и кислая соль превращается в среднюю.

## 91. Получение чистого углекислого калия (поташа) $\text{K}_2\text{CO}_3$ (В I, С IV, XII, XIII).

а) *Из винного камня*. Винный камень (в чистом состоянии называется *Cremon tartari*) представляет собою кислый виннокислый калий  $\text{CHON} \cdot \text{COOK} \cdot \text{CHON} \cdot \text{COOH} = \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K}$ . Он очень мало растворяется в воде (1 вес. ч. в 220 вес. ч. воды  $15^\circ$  или в 20 вес. ч. кипящей воды) и поэтому легко может быть очищен перекристаллизацией. По Stas'у, лучше всего поступать следующим образом. Порошок винного камня обрабатывают на холоду 5%-ной  $\text{HCl}$ , после чего фильтруют, отмывают холодной водой кислоту и хорошо высушивают. Осадок растворяют в воде (кремневая кислота не растворяется), фильтруют и кристаллизуют, при чем натриевая соль остается в растворе. Сухой и чистый винный камень растирают в порошок и прокаливают в плоской фарфоровой, лучше



платиновой, а еще лучше в серебряной чашке, часто помешивая:  $2\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{K} + 5\text{O}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + 7\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Чашку при этом надо нагревать только до слабокрасного каления, чтобы поташ не плавился (т. плавл. приблизительно  $850^\circ$ ). К сожалению, полное сжигание удается только в редких случаях: большей частью происходит обугливание, так что остаток бывает серым или черным. Его обрабатывают горячей водой, дают осесть, декантируют через фильтр и выпаривают фильтрат досуха. Иногда эту операцию приходится повторять. Когда уголь распылен очень тонко, он проходит через фильтр: в этом случае забалтывают горячий раствор с порошком древесного угля (промытым раствором поташа и водой) и после того, как он осядет, фильтруют через гладкий фильтр. Раствор испытывают на чистоту. Затем выпаривают досуха, осадок растирают в порошок и сушат еще раз продолжительное время при  $120^\circ$ . Так как поташ очень гигроскопичен, его помещают еще теплым в баночку. Из 100 г чистого винного камня по теории получается 36,727 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

б) *Из двууглекислого калия.* Сначала готовят, как указано в работе № 92, чистый двууглекислый калий  $\text{KHCO}_3$ , затем растирают его как можно тоньше и нагревают на воздушной или песчаной бане до  $200^\circ$ . При этом кислая соль превращается в среднюю:  $2\text{KHCO}_3 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Работают в плоской чашке (серебряной или платиновой, хуже в фарфоровой). Менее рекомендуется растворять  $\text{KHCO}_3$  в воде и кипятить затем раствор, все время добавляя воду взамен испаряющейся. Превращение продолжается долгое время.

*Свойства поташа.* Белый порошок во влажном воздухе расплывается и поэтому превращается через короткое время в комки. Имеет щелочной вкус и щелочную реакцию. Легко растворяется в воде с разогреванием: происходит образование гидрата; из концентрированного раствора при температуре выше  $10^\circ$  кристаллизуется  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  в виде блестящих, как стекло, моноклинических призм, которые при  $100^\circ$  теряют всю кристаллизационную воду. Ниже  $10^\circ$  можно получить гидрат с тремя молекулами воды в виде длинных, тонких, не гигроскопичных призм. Т. плавл.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 834 —  $849^\circ$ .

*Испытание на чистоту.* Щавелевокислым или углекислым аммонием открывают щелочноземельные металлы и магний; сернистым аммонием — тяжелые металлы; делают пробу на присутствие  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$ ; натрий открывают посредством окрашивания пламени.

92. *Двууглекислый калий  $\text{KHCO}_3$  (A I, B III, VIII, XIII).*

а) *Из поташа.* Возможно чистый продажный поташ растворяют при  $100^\circ$  при помешивании в несколько меньшем, чем необходимо, количестве воды (на 1 вес. ч. поташа берут приблизительно 6 в. ч. воды  $100^\circ$ ). Через некоторое время сливают раствор с нерастворившегося вещества; последнее содержит большее количество хлористой и сернокислой соли, чем раствор, который в случае необходимости фильтруют. Фильтрат охлаждают приблизительно до  $15^\circ$ , при чем выкристаллизовывается  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , содержащий примеси. Маточный раствор насыщают чистым сухим углекислым газом до тех пор, пока проба раствора при прибавлении нейтрального

раствора горькой соли не будет больше сразу давать осадка (соль магния не осаждается  $\text{KHCO}_3$ , но осаждается  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Часть углекислой соли выкристаллизовывается уже во время пропускания углекислого газа; из маточного раствора выпадают кристаллы при испарении в эксикаторе над серной кислотой. Двууглекислую соль отсасывают и отжимают. Затем ее растворяют при помешивании в несколько меньшем количестве воды, чем это требуется для полного растворения при  $70^\circ$  (на 1 вес. ч.  $\text{KHCO}_3$  требуется приблизительно 2 вес. ч. воды, нагретой до  $70^\circ$ ) и фильтруют; фильтрату дают медленно охладиться, отсасывают кристаллы, промывают их 80%-ным спиртом и высушивают в трубке в токе сухой  $\text{CO}_2$ . Кристаллы не следует растирать в порошок, потому что в порошкообразной форме они легче разлагаются.

б) *Из едкого кали.* Совершенно чистый препарат проще всего получить, если исходить из химически чистого КОН или из чистого спиртового раствора КОН (80% спирт); в последнем случае требуется, конечно, большее количество КОН и требуется охлаждение. Из спиртового раствора щелочи  $\text{KHCO}_3$  выпадает в виде мелкого преципитата уже во время пропускания газа. Применяемый раствор щелочи должен быть самое большее двунормальным (Berl. Ber. 9, 1876, стр. 83; Zeitschr. für analyt. Chemie 54, 1915, стр. 585).

*Свойства.* Бесцветные моноклинические призмы, соленого, слабо щелочного вкуса и со слабо щелочной реакцией.  $100^\circ$  вес. ч. воды при  $0^\circ$  растворяют 19,61, при  $20^\circ$ —26,91 и при  $70^\circ$ —45,24 вес. ч.  $\text{KHCO}_3$ . Из водного раствора уже при стоянии его при комнатной температуре выделяется  $\text{CO}_2$  и получается раствор поташа. В сухом состоянии кристаллы на воздухе не изменяются, но, начиная со  $100^\circ$ , они теряют  $\text{CO}_2$ . В спирте почти нерастворим.

## Аммоний

Выше были описаны следующие соли аммония: трехаммониевая соль фосфорной кислоты (43), диаммониевая соль фосфорной кислоты (44), моноаммониевая соль фосфорной кислоты (45), аммонийнонатриевая соль фосфорной кислоты (46) и аммонийномagneзиевая соль фосфорной кислоты (47).

### 93. Кислый сернистый аммоний — $\text{NH}_4\text{SH}$ (В III, VII).

а) *Сухим способом.* В колбу, закрытую пробкой с тремя отверстиями, пропускают через две стеклянные трубки совершенно сухие аммиак и сероводород. Колбу охлаждают льдом; через третью трубку выделяются непрореагировавшие газы. Берут равные объемы обоих газов; небольшой избыток  $\text{H}_2\text{S}$  не мешает. Образовавшееся твердое, кристаллическое вещество следует сейчас же по окончании работы запаять в трубку, наполненную аммиаком.

б) *Из спиртового раствора аммиака.* Абсолютный спирт насыщают аммиаком, охлаждают раствор до  $0^\circ$  и пропускают  $\text{H}_2\text{S}$  предварительно просушенный над хлористым кальцием. Сейчас же начинается выпадение гидросульфида. Когда раствор будет насыщен сероводородом, его фильтруют и отсасывают, сушат гидросульфид посредством отжимания и запаивают его в трубку.

По Thomas'у и Riding'у полученный таким образом гидросульфид содержит и моносульфид  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (Chem. Zentrbl. 1923, III, стр. 817).

Гидросульфид аммония образует бесцветные иглы и листочки, а при получении по способу а)—и фарфоровидную белую массу. Он испаряется уже при обыкновенной температуре и пахнет  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Водный раствор бесцветен, но при стоянии на воздухе, так же, как твердый гидросульфид, делается желтым вследствие образования полисульфида.

94. Пентасульфид аммония  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_5]$  В III, VII, XIII]. а). 100  $\text{см}^3$  25%-ного раствора  $\text{NH}_3$  (уд. в. 0,91 при 15°) насыщают  $\text{H}_2\text{S}$  и затем приливают еще 100  $\text{см}^3$  25%-ного раствора  $\text{NH}_3$ :  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{NH}_4\text{SH}$ ;  $\text{NH}_4\text{SH} + \text{NH}_3 = (\text{NH}_4)_2\text{S}$ . Получают таким образом приблизительно 40%-ный раствор моносульфида аммония, который должен быть бесцветным; в нем всегда содержится  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ .

200  $\text{см}^3$  этого раствора разбавляют 75  $\text{см}^3$  воды, прибавляют избыток серы, растертой в тонкий порошок, и нагревают на водяной бане не выше 80°. Сера растворяется с выделением сероводорода [может быть происходит реакция:  $2(\text{NH}_4)_2\text{S} + 4\text{S} = \text{H}_2\text{S} + 2\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_3$ ], и получается красный раствор. Если остается нерастворившаяся сера, фильтруют в герметично закрывающуюся склянку, при чем склянку выбирают такой величины, чтобы она почти вся была наполнена фильтратом, и оставляют стоять в холодном месте 6—12 часов; выкристаллизовывается пентасульфид. Еще некоторое количество кристаллов получают из маточного раствора при охлаждении его льдом.

б) Можно также внести тонко растертую серу в раствор  $\text{NH}_4\text{SH}$ , приготовленный по способу а), и затем пропустить газообразный аммиак и насытить сероводородом; при этом опять получается  $\text{NH}_4\text{SH}$ . Затем снова вносят серу и т. д. до тех пор, пока все превратится в густую массу. Нагревают приблизительно до 30°, густая масса делается жидкой, затем дают ей медленно охлаждаться. Выкристаллизовывается пентасульфид. Быстро отфильтровывают, отсасывают и промывают спиртом и эфиром, после чего сушат в вакууме над известью (к которой прибавляют несколько капель концентрированного раствора аммиака).

с) По способу Thomas'a и Riding'a готовят спиртовой раствор  $\text{NH}_4\text{SH}$ , в 100  $\text{см}^3$  которого содержится 14,4 г гидросульфида. Затем прибавляют 18 г тончайшего порошка серы и нагревают в колбе с обратным холодильником в течение 6 часов, пропуская водород. Раствор делается темнокрасным; при охлаждении выпадают желтые кристаллы пентасульфида (Chem. Ztrbl. 1924, I, стр. 869).

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$  образует желтые или оранжевые столбики и иглы, которые разлагаются очень легко; поэтому препарат следует сохранять в хорошо наполненных и герметично закрывающихся сосудах. В воде он растворяется и при этом превращается с выделением серы в  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_3$ . При доступе воздуха, при нагревании, при долгом сохранении (в сухом виде или в растворе) вещество окрашивается в красный цвет вследствие образования гептасульфида  $3(\text{NH}_4)_2\text{S}_5 = 2(\text{NH}_4)_2\text{S}_7 + (\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

**95. Серноокислый аммоний**  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (А I, III, VIII). Газообразный аммиак готовят, как указано при описании препарата № 31; сушат его при помощи колонки с известью и пропускают в 35—36%-ную  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которую охлаждают до  $15^\circ$ . Получается насыщенный при  $15^\circ$  раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Расчет делается на 75—100 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Приблизительно  $\frac{3}{4}$  того объема разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , который берут для работы, наливают в трехгорлую склянку Вульфа, в среднее горло которой вставлена предохранительная трубка; эту последнюю не опускают в жидкость так глубоко, как трубочку, подводящую аммиак. К третьему горлу присоединяют трубку Peligot или прибор Vaentrap - Will'я, наполненный оставшейся четвертой частью  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Когда выделение аммиака будет закончено, выливают содержимое абсорбционного прибора в чашку. Жидкость должна пахнуть аммиаком и иметь щелочную реакцию. Если этого нет, прибавляют такое количество чистого раствора аммиака, чтобы получилась нужная реакция. После этого раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  концентрируют на водяной бане, при чем реакцию все время следует иметь слабощелочную; наконец, преципитируют или дают раствору кристаллизоваться. Выход 95% теоретического. См. № 34.

Соль образует ромбические кристаллы сильно соленого вкуса, в спирту не растворяется, т. плавл. по Caspar'у (Berl. Ber. 53, 1920, стр. 821)  $326\text{—}329^\circ$ , при  $355^\circ$  вещество разлагается. При этом сначала выделяются только вода и аммиак и остается кислая или пиросерноокислая соль; затем возгоняется также некоторое количество  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . При кипячении водного раствора выделяется аммиак и получается  $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$ .

**96. Углекислый аммоний.** Продажный углекислый аммоний представляет собою смесь  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{CONH}_2(\text{ONH}_4)$ , т. е. содержит (по крайней мере свежеприготовленный) карбаминовокислый аммоний. При  $15^\circ$  он растворяется в 4, а при  $65^\circ$  в 1,5 вес. ч. воды. При стоянии раствора карбаминовокислая соль переходит постепенно в углекислую:  $\text{CONH}_2(\text{ONH}_4) + \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{COOH}(\text{ONH}_4) = \text{CO}(\text{ONH}_4)_2$ . Когда продажная соль лежит долгое время во влажном воздухе, медленно происходит аналогичное превращение карбаминовокислого аммония. Имевшаяся раньше в продаже соль „Олений рог“ имела другой состав, а именно  $2\text{NH}_4\text{HCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + x\text{CONH}_2(\text{ONH}_4)$  с очень небольшим значением  $x$ , или, по другим данным,  $2\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{CONH}_2(\text{ONH}_4)$ .

а) *Средняя углекислая соль аммония*  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (С VIII, XIII). Растворную в порошок продажную соль вносят постепенно в раствор  $\text{NH}_3$ , который находится в хорошо закрывающейся склянке. В растворе  $\text{NH}_3$  соль растворяется лучше, чем в воде. Соль прибавляют до получения насыщенного раствора; на 4 вес. ч. насыщенного раствора  $\text{NH}_3$  приходится брать по меньшей мере 1 вес. ч. соли. После каждого прибавления соли продолжительно и сильно взбалтывают и ожидают полного растворения. Наиболее благоприятна температура  $20\text{—}25^\circ$ . Затем ставят в холодное место и оставляют на несколько дней при  $10\text{—}12^\circ$ . Получаются бесцветные прозрачные блестящие кристаллы (большею частью призмы, иногда и таблички). Кристаллы следует сейчас же отсосать, высушить и положить в хорошо закрывающуюся баночку, потому что на воздухе

средняя соль переходит в кислую, и кристаллы делаются матовыми. Кристаллы гигроскопичны. Большую часть выпадают игловидные кристаллы. Если фильтрат снова насытить при охлаждении газообразным аммиаком, выпадет еще некоторое количество средней углекислой соли. При прибавлении  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  объема спирта жидкость превращается на холоду в густую массу, после отсасывания которой остаются кристаллы соли. Кристаллы средней углекислой соли разлагаются при  $58^\circ$ , в водном растворе разложение начинается с  $70^\circ$ . Они растворяются в равном по весу количестве воды, образуя маслянистую жидкость; в концентрированном растворе  $\text{NH}_3$  и в спирту они не растворяются.

б) *Кислая углекислая соль аммония*  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$  (А III; С VIII). В качестве исходного продукта можно взять продажный  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , из которого готовят раствор, насыщенный при  $65^\circ$  (приблизительно 1 вес. ч. соли на 1,5 вес. ч. воды). При охлаждении выкристализовывается средняя соль, которая при пропускании  $\text{CO}_2$  превращается в кислую. Но можно также получить кислую углекислую соль из раствора аммиака пропусканием  $\text{CO}_2$ . Концентрированный раствор  $\text{NH}_3$  наливают в склянку и закрывают ее пробкой, в которую вставлена трубка, приводящая газ, заканчивающаяся около самой пробки; во всяком случае, конец трубки не должен быть опущен в жидкость. Через эту трубку пропускают чистый и сухой углекислый газ и сильно взбалтывают. Одновременно охлаждают, так как растворение и нейтрализация сопровождаются выделением тепла. Выпавшая в начале средняя углекислая соль постепенно превращается в кислую, количество которой все увеличивается. Реакцию можно считать оконченной, когда проба раствора с раствором  $\text{CaCl}_2$  не будет давать осадка. Сливают маточный раствор с выпавших кристаллов, отсасывают и отжимают осадок возможно быстрее, так как соль летуча и легко разлагается. Сохраняют ее в хорошо закрывающихся баночках, наполненных  $\text{CO}_2$ . К маточному раствору приливают спирт и получают новое количество кристаллов  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ .

Препарат представляет собою большую часть белый мелкий порошок, который в сухом состоянии аммиаком не пахнет; но получают также и твердые, блестящие, ромбические призмы. Соль имеет соленый вкус и растворяется при  $15^\circ$  в 8 вес. ч. воды. Раствор при стоянии изменяется, а именно при нагревании выделяется  $\text{CO}_2$ . Сухая соль летуча при обыкновенной температуре и разлагается начиная с  $60^\circ$ .

## Кальций

Выше были описаны следующие препараты: белильная известь (5), сернокислый кальций (17), средний фосфорнокислый кальций (48), кислый фосфорнокислый кальций (49), мышьяковистокислый кальций (59), мышьяковокислый кальций (64).

97. *Сернистый кальций*  $\text{CaS}$  (А III, В VII, XII; С V).

а) *Способ Бертье* (Berthier). Безводный  $\text{CaSO}_4$  смешивают с  $\frac{1}{3}$  по весу порошка древесного угля. Смесь помещают в гессен-

ский тигель, крышку которого замазывают глиной. Затем нагревают один час в шахтной или газовой печи до светлого красного каления и после этого дают охладиться. Уравнение реакции:  $\text{CaSO}_4 + 2\text{C} = \text{CaS} + \text{CO}_2$ . На 100 вес. ч.  $\text{CaSO}_4$  по теории следует взять 17,64 вес. ч. С; должно получиться 52,25 вес. ч.  $\text{CaS}$ . Препарат получается обыкновенно серого цвета, потому что содержит еще уголь, а, кроме того, большею частью остается еще примесь сереокислой соли.

б) *Способ Шоне* (Schöne). Чистый охлажденный  $\text{CaCO}_3$  нагревают до красного каления в тупоплавкой стеклянной трубке в токе  $\text{CO}_2$ , насыщенного парами  $\text{CS}_2$ . Уравнение реакции:  $\text{CaCO}_3 + \text{CS}_2 = \text{CaS} + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{S}$ . Чтобы насытить парами  $\text{CS}_2$  углекислый газ, его пропускают, предварительно высушив, через нагретый сероуглерод. На 100 г  $\text{CaCO}_3$  необходимо 76,08 г  $\text{CS}_2$  и по теории получается 72,08 г  $\text{CaS}$ . Желтовато-белый порошок.

с) *Способ Velej*. В трубку помещают сухую гашеную известь и пропускают при нагревании до  $60^\circ$  сероводород, промытый сероводородной водой. Лучше всего работать с воздушной баней, снабженной термометром, узкие стороны которой имеют круглые отверстия для продвижения трубки. Сероводород должен быть влажным; реакция идет по уравнению:  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O}$ . По теории на 100 г  $\text{Ca(OH)}_2$  необходимы 46 г  $\text{H}_2\text{S}$ , получается 97,35 г  $\text{CaS}$ . Выход почти теоретический.  $\text{CaS}$  получается в виде белого порошка.

Односернистый кальций окрашен в белый, желтоватый или красноватый цвет, не плавится, не имеет запаха (приготовленный по способу с) пахнет в начале сероводородом). Он не изменяется при действии сухого  $\text{CO}_2$ , но постепенно окисляется кислородом. В чистом состоянии не флуоресцирует. При действии воды разлагается:  $2\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(SH)}_2 + \text{Ca(OH)}_2$ . В 500 вес. ч. воды он растворяется полностью, при меньшем количестве воды  $\text{Ca(OH)}_2$  остается не растворенным.

#### 98. Чистый хлористый кальций. (А IV, VIII, IX, X, XII).

а) *Приготовление чистого раствора хлористого кальция*. Исходят из углекислого кальция, лучше всего из обломков хорошего белого мрамора. Мрамор не должен содержать Sr, Ba и Mg, так как при дальнейшей работе они или совершенно не могут быть удалены (Sr, Ba), или удаляются не полностью (Mg).

20 г мрамора растворяют в 100 г 12,5%-ной  $\text{HCl}$  сначала при обыкновенной температуре, затем при нагревании и, наконец, при кипячении. Когда прекратится выделение  $\text{CO}_2$  и растворение закончится, прозрачную жидкость сливают на фильтр, а затем переносят на фильтр и осадок, который промывают два раза водой. Фильтрат представляет собою нейтральный раствор  $\text{CaCl}_2$ , потому что взятое количество  $\text{HCl}$  было недостаточно для растворения 20 г чистого углекислого кальция.

В фильтрате могут быть соли: Fe, Mn, Mg, Sr и Ba,  $\text{SiO}_2$  и т. д. Фильтрат сначала окисляют хлором, чтобы соли катионов низшей валентности превратить в соли катионов высшей валентности, которые осаждаются полностью. Для этой цели прибавляют такое

количество хлорной воды, чтобы жидкость сильно пахла хлором, или же слабо подкисляют и прибавляют 5—10 г чистой хлорной извести. Через полчаса нагревают до полного исчезновения запаха хлора. Оставляют жидкость охладиться до 40° и затем прибавляют к ней чистой гашеной извести до ясно щелочной реакции. (Если раствор был нейтральный, достаточно прибавить 20 г  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; в случае кислого раствора надо брать большее количество). Дигерируют при сильном помешивании приблизительно полчаса, кипятят и дают осесть.

Прозрачную пробу фильтрата испытывают на чистоту (в аммиачном растворе желтым сернистым аммонием на тяжелые металлы; в слабо солянокислом растворе красной кровяной солью на соль закисного железа, желтой кровяной солью на соль окисного железа; затем на Mg и т. д.). Если примеси удалены, фильтруют и фильтрат нейтрализуют  $\text{HCl}$ ; в фильтрате находится  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , на воздухе он делается мутным вследствие образования  $\text{CaCO}_3$ .

б) *Твердый хлористый кальций.* Из концентрированных горячих растворов выкристаллизовывается при охлаждении  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в виде гексагональных столбиков, которые плавятся при 29° в кристаллизационной воде, на воздухе очень сильно расплываются. Гидрат с двумя молекулами воды  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  выпадает из насыщенного раствора хлористого кальция при 165° и образует прозрачные, очень гигроскопичные кристаллы.  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  образуется при испарении раствора при температуре выше 176° в виде палочковидных кристаллов. Безводный  $\text{CaCl}_2$  может быть получен в пористом или сплавленном состоянии. (Надо заметить, что из насыщенного, очищенного известью раствора выкристаллизовываются иногда длинные призмы кальций-оксихлорида  $3\text{CaO} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ).

*Пористый хлористый кальций* готовят, выпаривая раствор  $\text{CaCl}_2$ , который (во избежание образования основной соли) все время должен быть слабо солянокислым, при чем температуру повышают лишь постепенно. Работают в небольшой чашке и хотя нагревают непосредственно пламенем горелки, но умеренно. Время от времени добавляют свежий раствор. Когда будет элит и сконцентрирован весь раствор, переносят чашку на предварительно нагретую песчаную баню. Как только на поверхности жидкости образуется корка кристаллов, понижают температуру, прибавляют еще некоторое количество конц.  $\text{HCl}$  и снова медленно нагревают, не повышая температуру выше 200°. Через несколько часов вещество будет совершенно сухо. Вынимают осторожно из чашки железным шпателем пористые куски, переносят их в предварительно нагретую ступку и измельчают до величины горошины. Просеивают и помещают зерна одинаковой величины в предварительно нагретую баночку.

Чтобы получить сплавленный  $\text{CaCl}_2$ , помещают пористый хлористый кальций (не просеянный) в фарфоровый тигель и нагревают до 800° (например, на паяльной горелке). Вещество плавится, его выливают или в металлическую (лучше всего в никелевую) чашку, плавающую в холодной воде, или на чистую холодную изразцовую

пластинку. Вещество застывает в белую кристаллическую массу, которую разбивают на куски желаемой величины. Сплавленный  $\text{CaCl}_2$  притягивает влагу медленнее, чем пористый, но все-таки не следует оставлять его во влажном воздухе.

Хлористый кальций обоих видов должен растворяться как в воде, так и в спирте, давая прозрачный раствор. Водный раствор должен иметь нейтральную или, самое большее, слабо щелочную реакцию.

#### 99. Азотнокислый кальций $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (А I, VIII, XII).

Чистый  $\text{CaCO}_3$  (см. препарат № 101) растворяют в разбавленной  $\text{HNO}_3$  и концентрируют раствор до начала кристаллизации. При медленном охлаждении получают моноклинические призмы гидрата с четырьмя молекулами воды, которые отделяют от маточного (большею частью азотнокислого) раствора посредством отсасывания и отжимания, а если необходимо, и посредством повторной кристаллизации. На воздухе кристаллы расплываются, в вакууме над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  они выветриваются. При  $44^\circ$  соль плавится в кристаллизационной воде, начиная от  $100^\circ$  она теряет воду и при  $130^\circ$  бывает безводной. Соль, не содержащая воды, большею частью пориста, плавится при  $561 \pm 6^\circ$  и при застывании образует кристаллическую массу. Водный раствор, насыщенный при  $18^\circ$ , содержит 54,8%  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . При более высокой температуре соль разлагается на  $\text{CaO}$ ,  $\text{O}$  и  $\text{NO}_2$ ; азотистокислая соль не образуется.

#### 100. Сернокислый кальций (В IX, XII, XIII).

Гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  превращается при нагревании до  $140\text{--}160^\circ$  в гемигидрат  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (главная составная часть жженого гипса); при нагревании до  $200^\circ$  он теряет воду полностью. Как гемигидрат, так и обезвоженный гипс снова могут присоединять воду и превращаться в гидрат с двумя молекулами воды (затвердевание гипса). Если при обжигании температура была выше  $200^\circ$ , присоединение воды происходит труднее и неполностью; жженный гипс, полученный при нагревании выше  $260^\circ$ , воду более не присоединяет (перезженный гипс).

а) *Получение осажженного гипса.* Рассчитывают на  $200\text{--}300$  г гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , потому что при промывании значительная часть осадка теряется. Исходными веществами является чистый 20%-ный раствор  $\text{CaCl}_2$  (см. препарат № 98а) и чистая 20%-ная  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Раствор  $\text{CaCl}_2$  осаждают на холоду небольшим избытком разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , дают жидкости отстояться в цилиндре и через 4 часа отделяют сифоном прозрачный раствор. Затем промывают осадок холодной водой, сливают сифоном отстоявшуюся жидкость и повторяют это до тех пор, пока жидкость будет давать только слабую реакцию на присутствие  $\text{HCl}$ . Фильтруют и промывают кипящей водой до исчезновения реакции на ион хлора в фильтрате. После полного стекания жидкости приливают два раза по небольшому количеству спирта, давая ему каждый раз полностью стечь. Наконец, осажженный гипс нагревают в чашке при частом помешивании до полного исчезновения запаха спирта. Далее даже на водяной бане нагревать не следует, потому что гипс, уже начиная с  $40^\circ$ , теряет кристаллизационную воду.



Если осадок не совсем еще высох, его рассыпают возможно тонким слоем и оставляют на воздухе. Получается белый, легкий, кристаллический порошок, который не должен содержать  $\text{CaCl}_2$ . 1 вес. ч.  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяется при  $0^\circ$  в 405, при  $41^\circ$  в 370 и при  $99^\circ$  в 457 вес. ч. воды; следовательно, при  $41^\circ$  имеется наибольшая растворимость. Чтобы получить хорошие кристаллы (до 15 мм длины), растворяют, по Bourgeois, при нагревании до насыщения безводный  $\text{CaSO}_4$  в смеси из 3 объемов 62%-ной  $\text{HNO}_3$  и 1 объема воды. В течение недели из раствора выпадают кристаллы  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Chem. Ztbl. 1922, III, стр. 235).

б) *Получение гемигидрата*  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Исходят из полученного по способу а) осажденного гипса, который нагревают достаточно долго до  $140\text{--}160^\circ$ . Осадок должен быть волокнистокристаллическим и блестящим, как шелк; получить этим способом хороший кристаллический препарат не легко. Поэтому лучше работать по способу van't Hoff'a и Armstrong'a. К 20 г осажденного гипса прибавляют 50 г 65%-ной  $\text{HNO}_3$  с уд. весом 1,4, чтобы получилась густая масса, и затем нагревают на кипящей водяной бане, часто помешивая. За процессом дегидратации следят, пользуясь микроскопом, для чего помещают (приблизительно через 10 минут) каплю густой массы между предметным и покровным стеклом и наблюдают. Пока имеются тонкие заостренные иглы гидрата с двумя молекулами воды, реакция еще не окончена. Кроме того, окончание реакции можно заметить по тому признаку, что вещество делается более жидким. Когда под микроскопом будут видны только твердые призмы с прямоугольным контуром, что бывает приблизительно через час, вещество охлаждают и сливают по возможности нацело отстоявшуюся жидкость. Осадок промывают 50%-ным спиртом и сейчас же отсасывают. Промывают на фильтре спиртом до полного удаления  $\text{HNO}_3$  и высушивают в сушильном шкафу, но не дольше, чем это необходимо. Сухой препарат представляет собою белый кристаллический порошок.

101. **Чистый углекислый кальций**  $\text{CaCO}_3$  (В IX). Исходят из чистого раствора  $\text{CaCl}_2$  (см. препарат № 98 а), который осаждают раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  берут продажный и готовят из него 10%-ный раствор. Если для работы было взято 20 г мрамора [как в работе № 98 а)], требуется приблизительно 160 г раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , к которому прибавляют 30 г раствора  $\text{NH}_3$ . Раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , содержащий  $\text{NH}_3$ , выливают в чашку и приливают к нему при помешивании горячий раствор  $\text{CaCl}_2$  и снова нагревают до прекращения выделения  $\text{CO}_2$ . Осадок вначале часто бывает слизистым; постепенно он делается кристаллическим и после прекращения нагревания хорошо оседает. Декантируют и промывают осадок в высоком стеклянном цилиндре. Промывают посредством декантации до тех пор, пока в промывной жидкости останутся только следы иона  $\text{Cl}$ . После этого фильтруют, отсасывают  $\text{CaCO}_3$  и промывают его водой. Сушат  $\text{CaCl}_2$  в паровом сушильном шкафу, получается тонкий, белый, кристаллический порошок. В воде он практически нерастворим. Делают испытание на присутствие  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{HCl}$ .

**102. Гидрат окиси стронция и окись стронция (A IX; B I, XII).** При кристаллизации из раствора выделяется  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; посредством осторожного обезвоживания из него можно получить  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ .

а) *Получение гидрата*  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Сначала готовят чистый, не содержащий углекислой и сернокислой соли раствор  $\text{NaOH}$ . Для этой цели растворяют 4 вес. ч. промытого спиртом  $\text{NaOH}$  в 12 вес. ч. воды, нагревают раствор до кипения и приливают горячего известкового молска, которое готовят из 1 вес. ч. жженой извести и 2 вес. ч. воды. Кипятят и фильтруют горячий еще раствор в предварительно нагретую и хорошо закрывающуюся склянку. Оставляют на один день, чтобы осел осадок, и затем осторожно сливают сифоном чистый раствор щелочи. В это время готовят из эквивалентного количества  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (см. препарат № 105) (1,058 вес. ч.) раствор, насыщенный при обыкновенной температуре (например, при  $20^\circ$  в 1,494 вес. ч. воды). К нему прибавляют постепенно при помешивании  $\text{NaOH}$ . Большое количество  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  выпадает в виде кристаллогидрата с 8 молекулами кристаллизационной воды. Быстро отсасывают, промывают холодной водой, не содержащей  $\text{CO}_2$  (прокипяченной), чтобы отделить  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , снова отсасывают и сушат в эксикаторе над известью не дольше, чем это необходимо.

Чтобы получить хорошие кристаллы, готовят из промытого и отсосанного, но не высушенного вещества раствор, насыщенный при кипении, и дают ему медленно охладиться. Кристаллы сушат между листами фильтровальной бумаги и сохраняют в плотно закрывающейся баночке.

Выход 60—70% теории. Испытывают, главным образом, на присутствие  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ .

$\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  образует прозрачные бесцветные кристаллы квадратной системы. На сухом воздухе они легко выветриваются и превращаются в моногидрат. 100 вес. ч. воды растворяют на холоду 2 вес. ч., а при кипячении 41,66 вес. ч. октогидрата. Растворимость приблизительно до  $50^\circ$  очень небольшая, затем увеличивается. На воздухе гидрат окиси стронция реагирует с углекислым газом.

б) *Получение*  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  и  $\text{SrO}$ . При продолжительном нагревании гидрата с 8 молекулами воды до  $100^\circ$  получается белый порошок  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ . При  $375^\circ$  он плавится в прозрачную бесцветную жидкость, застывающую в серо-белое вещество. Уже при этом превращении всегда получается некоторое количество  $\text{SrO}$ , при нагревании до  $710^\circ$  получается только  $\text{SrO}$ .  $\text{SrO}$  представляет собою серо-белое пористое вещество, которое при смачивании водою снова переходит в гидрат окиси.

**103. Сернистый стронций  $\text{SrS}$  (B V, VII, XII, XIII).**

а) *Восстановление*  $\text{SrSO}_4$  углем. Готовят тщательно перемешанную смесь из 100 вес. ч.  $\text{SrSO}_4$  (размолотый целестин или осажденная сернокислая соль) и 30—40 вес. ч. порошка древесного угля, смешивают ее с клейстером из 10—15 вес. ч. муки и готовят кусочки или шарики, которые помещают в шамотовый тигель, после чего его закрывают. Нагревают до сильного красного каления, лучше всего в угольной печи и во всяком случае при отсут-

ствии доступа окисляющих газов. Получается белое зернистое рыхлое вещество. Иногда оно бывает окрашено в серый цвет углем, не вошедшим в реакцию. Поэтому этот способ более пригоден для разложения серноокислого стронция, чем для получения чистого SrS.

б) *Восстановление и сульфурирование  $\text{SrSO}_4$  или  $\text{SrCO}_3$  посредством S.* В качестве исходного продукта лучше всего взять осажденную серноокислую или углекислую соль, которую смешивают с избытком серы и накалывают смесь в закрытом тигле до красного каления. Уравнения реакции:  $\text{SrSO}_4 + 2\text{S} = \text{SrS} + 2\text{SO}_2$  или  $2\text{SrCO}_3 + 3\text{S} = 2\text{SrS} + \text{SO}_2 + 2\text{CO}_2$ . Берут для реакции 100 вес. ч.  $\text{SrSO}_4 + 40$  вес. ч. S или 100 вес. ч.  $\text{SrCO}_3 + 38$  вес. ч. S. Теоретический выход в первом случае 65,16 вес. ч., а во втором 81,07 вес. ч. SrS. Тигель нагревают медленно (в случае небольших количеств на паяльной горелке), температуру повышают постепенно и оставляют тигель при светлом красном калении до прекращения выделения запаха сернистого газа. Полученный SrS помещают еще теплым в плотно закрывающуюся баночку или в трубку для запаивания, которую сейчас же запаивают. Полученный таким образом сернистый стронций представляет собою желтоватобелое, легко растирающееся вещество. Пористые кусочки (порошок значительно менее) после предварительного их освещения слабо фосфоресцируют в темноте зеленым светом. Фосфоресценция значительно усиливается в присутствии соединений марганца или висмута. Когда хотят получить сильно фосфоресцирующий SrS, к реакционной смеси прибавляют углекислый марганец или основной серноокислый висмут в количестве, равном приблизительно  $\frac{1}{500}$  веса соли стронция. Явление фосфоресценции усиливается также в присутствии следов солей натрия.

Сернистый стронций растворяется в кипящей воде, при чем происходит гидролитическое расщепление, и в результате получается  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  и  $\text{Sr}(\text{SH})_2$ . Аналогично действует и влажный, содержащий углекислый газ воздух; в последнем случае образуется еще и углекислая соль.

104. *Получение чистого хлористого стронция  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (A III, IV, VII; B I, IX, XIII).* Наиболее важные природные соединения стронция, а именно целестин  $\text{SrSO}_4$  и стронцианит  $\text{SrCO}_3$ , часто содержат соли тяжелых металлов (Pb, Fe, Mn), Ca, Ba, Al и т. д. То же самое надо сказать и о продажных препаратах стронция, полученных из этих минералов. При получении чистых препаратов стронция лучше всего исходить из углекислой соли, которую предварительно исследуют на содержание примесей. Очищать можно, вообще говоря, применяя методы качественного анализа. Очень просты следующие способы.

а) На  $\text{SrCO}_3$  действуют чистой разбавленной HCl, которую берут в количестве, недостаточном для полного растворения; по окончании реакции нагревают до прекращения растворения и выделения  $\text{CO}_2$ . Жидкости дают отстояться, после чего отделяют раствор декантацией или фильтрованием. Затем прибавляют к раствору хлорной воды или насыщают его хлором, — в обоих случаях до сильного запаха хлора. Оставляют стоять в течение полчаса, после чего прибавляют раствор  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  до щелочной реакции.

Выпадают гидраты  $PbO_2$ ,  $MnO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  и  $MgO$  (последний не полностью). Осадок отфильтровывают, фильтрат подкисляют  $HCl$  и нагревают до исчезновения запаха хлора. При действии хлора ионы  $Fe^{++}$  окисляются в  $Fe^{+++}$ , которые осаждают, действуя  $Sr(OH)_2$ . Прибавляемый гидрат окиси стронция не только осаждают гидраты металлов, но он связывает и свободный хлор, реагируя так же, как реагирует гидрат окиси кальция (формула получающегося соединения аналогична хлорной извести) и осаждают  $Pb$  и  $Mn$  в виде гидратов двуокисей.

Концентрируя соответствующим образом чистый прозрачный раствор, выкристаллизовывают  $SrCl_2$ , или же его выделяют посредством преципитации (из 100 г  $SrCO_3$  по теории получается 180,61 г  $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ ). Полученный хлористый стронций исследуют посредством спектрального анализа на  $Ca$  и  $Ba$ . Если присутствуют эти металлы, препарат очищают перекристаллизацией. Хлористые соли кальция и магния растворяются легче, чем хлористый стронций, а хлористый барий труднее. Но нельзя быть уверенным, что этим способом достигнута полная очистка.

б) Раствор  $SrCl_2$ , освобожденный от тяжелых металлов, алюминия и магния, как и в способе а), сильно подкисляют  $HCl$  и прибавляют несколько  $см^3$  разбавленной  $H_2SO_4$  или несколько г осажженного  $SrSO_4$ , после чего нагревают в течение нескольких часов. В образовавшемся осадке находится весь барий, а также некоторое количество стронция в виде  $SrSO_4$ . Фильтруют и насыщают фильтрат хлористым водородом, при чем выкристаллизовывается  $SrCl_2$ , не содержащий  $CaCl_2$  и  $MgCl_2$ . Выпадение не полное. Кристаллы промывают дымящей  $HCl$ , отжимают и еще раз перекристаллизовывают.

с) Предварительно очищенный солянокислый раствор  $SrCl_2$  осаждают избытком разбавленной  $H_2SO_4$ . Жидкость оставляют стоять на несколько часов, после чего в осадке содержится весь  $Ba$  и  $Sr$ , некоторое количество  $Ca$  и совершенно отсутствует  $Mg$ . Фильтруют и долго промывают осадок 1—2%-ной  $HCl$  или  $H_2SO_4$ , при чем в раствор переходит весь гипс. Затем осадок отмывают от кислоты и дигерируют, часто перемешивая, два дня 10%-ным раствором  $NaCO_3$ ,  $K_2CO_3$  или  $(NH_4)_2CO_3$ . При этом  $SrSO_4$  превращается в  $SrCO_3$ , а  $BaSO_4$  остается без изменения. Фильтруют и промывают водой до полного отсутствия в промывной воде ионов  $SO_4^{--}$ . Действуют на осадок слабой  $HCl$  и получают  $SrCl_2$  в фильтрате, а  $BaSO_4$  в осадке. Если в фильтрате содержатся еще следы  $Ba^{++}$ , его можно окончательно очистить по способу б).

Из концентрированного чистого раствора  $SrCl_2$  при температуре выше  $60^\circ$  кристаллизуется соль с двумя молекулами кристаллизационной воды, при обыкновенной температуре—с шестью молекулами. Гексагидрат образует длинные гексагональные иглы, которые плавятся при  $112^\circ$  в своей кристаллизационной воде. Во влажном воздухе они гигроскопичны, в сухом воздухе медленно выветриваются. Они растворяются в воде и спирте, мало растворяются в конц.  $HCl$ . При нагревании до  $61,5^\circ$  они превращаются в дигидрат. При  $100^\circ$  получается безводная соль, которая плавится при  $854^\circ$ .

105. **Азотнокислый стронций**  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (А I, X). Чистый углекислый стронций (см. препарат № 106) растворяют в разбавленной  $\text{HNO}_3$  и выпаривают раствор до начала кристаллизации. Из горячего раствора кристаллизуется безводная соль в виде кристаллов правильной системы. Сухая соль при  $570-645^\circ$  плавится, при этом происходит выделение кислорода, а затем в окись. В воде азотнокислый стронций растворяется, в спирте не растворяется. Если соль кристаллизуется при низкой температуре или если ее облить спиртом, получают моноклинические кристаллы  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , которые быстро выветриваются на воздухе и при  $100^\circ$  теряют всю воду.

106. **Углекислый стронций**  $\text{SrCO}_3$  (А IX). Сначала готовят чистый раствор  $\text{SrCl}_2$  (см. препарат № 104), который должен содержать магний. К нему прибавляют раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_3$ . Если раствор делается мутным, вследствие выпадения  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , это указывает на то, что было прибавлено недостаточное количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Затем раствор нагревают до кипения и прибавляют к нему постепенно раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  до прекращения выпадения осадка. На 100 г  $\text{SrCl}_2$  требуется приблизительно 115 г продажного  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Продолжают нагревать до прекращения выделения  $\text{CO}_2$ . Затем отфильтровывают осадок и промывают его до полного удаления  $\text{NH}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . После стекания жидкости сушат в сушильном шкафу.

Белый тонкий кристаллический порошок во влажном состоянии имеет весьма слабую щелочную реакцию; в воде он заметно растворяется и при этом гидролизуется. В воде, содержащей  $\text{NH}_3$ , он не растворяется. При нагревании до  $1150^\circ$  сухая соль разлагается на  $\text{SrO} + \text{CO}_2$ .

## Барий

Выше был описан дитионовокислый барий (25).

107. **Сернистый барий**  $\text{BaS}$  (А III; В V, VII, XIII). Исходными веществами при получении односернистого бария могут быть сернокислая соль (тяжелый шпат) или углекислая (витерит), которые предварительно растирают в порошок.

а) *Восстановление сернокислого бария углем.* Уравнение реакции:  $\text{BaSO}_4 + 2\text{C} = \text{BaS} + 2\text{CO}_2$ . По теории на 100 г  $\text{BaSO}_4$  необходимы 10,3 г углерода, при этом получается 72,6 г  $\text{BaS}$ . На практике древесного или каменного угля берут больше (12,5—27 г). С каменным углем реакция происходит лучше, чем с древесным углем. При работе с древесным углем рекомендуется прибавлять к нему некоторые вещества, усиливающие восстановительное действие, например, смолу, масло, муку, крахмальный клейстер и т. д. Берцелиус рекомендует брать смесь 100 г тяжелого шпата,  $12\frac{1}{2}$  г порошка древесного угля, 25 г смолы и 25 г муки; Либих берет смесь 100 г тяжелого шпата, 25 г порошка древесного угля и  $12\frac{1}{2}$  г муки (последнюю в виде клейстера). По Н. и W. Biltz'у, готовят хорошо перемешанную смесь 100 г тонко размолотого тяжелого шпата и  $25\frac{1}{2}$  г просеянного порошка древесного угля, помещают смесь в шамотовый тигель и насыпают сверху тонкий слой порошка

древесного угля. Тигель должен быть наполнен самое большее на  $\frac{3}{4}$ . Его закрывают крышкой и нагревают два часа в угольной печи до красного каления. По Erdmann'у, на 100 г порошка тяжелого шпата берут 26—27 г древесного угля и нагревают его один час в газовой печи Rössler'a до белого каления. Аналогично ведут работу и с другими смесями, но из смесей, содержащих клейстер или масло, сначала делают кусочки или шарики, которые и помещают в тигель. При нагревании в печи следует избегать окисляющих газов.

После охлаждения удаляют сначала верхний слой угля (если он не вошел в реакцию), затем высыплют из тигля полученный продукт реакции и размельчают его, при чем должен получиться белый или желтовато-белый порошок. Красный цвет порошка указывает на образование полисульфидов; если он серый или черный—присутствует еще уголь. Чистый BaS растворяется в разбавленных кислотах с выделением сероводорода; получается прозрачный раствор. В случае присутствия полисульфида выделяется сера. Уголь и непрореагировавшая сернокислая соль не растворяются.

Этот способ получения BaS применяется главным образом для разложения тяжелого шпата, потому что когда продукт реакции перерабатывают дальше на гидрат окиси бария или получают его соль, полная чистота не имеет большого значения. Вместо тяжелого шпата можно, конечно, взять осажденный сернокислый барий.

б) *Восстановление сернокислого бария S или H.* При нагревании до возможно более высокой температуры в токе водорода получается сернистый барий:  $\text{BaSO}_4 + 4\text{H}_2 = 4\text{H}_2\text{O} + \text{BaS}$ . Так получают, например, так называемый светящийся камень (bongonische Leuchtstein) из тяжелого шпата, который после инсоляции светится в темноте желто-красным цветом. Может быть применен и способ восстановления серой по Violi, описанный при сернистом стронции:  $\text{BaSO}_4 + \text{S}_2 = \text{BaS} + 2\text{SO}_2$ . На 100 г  $\text{BaSO}_4$  по теории необходимо 27,5 г серы. Но в отличие от SrS в этом случае при избытке серы надо ожидать образования полисульфида.

с) *Сернистый барий из углекислого бария.* Углекислый барий (осажденный или витерит) может быть превращен в сернистый при нагревании в токе сероводорода или в парах сероуглерода. По Lecoq и Seggy, надо нагревать  $\text{BaCO}_3$ , растертый в тонкий порошок, в токе  $\text{H}_2\text{S}$  до  $450^\circ$ :  $\text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{BaS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . Но полное превращение происходит только с трудом. По Schöne  $\text{BaCO}_3$  нагревают до светлого красного каления в парах сероуглерода:  $2\text{BaCO}_3 + \text{CS}_2 = 2\text{BaS} + 3\text{CO}_2$ , при чем на 100 г  $\text{BaCO}_3$  берут 19,3 г  $\text{CS}_2$ ; получается по теории 87,8 г BaS. Углекислую соль помещают в тугоплавкую трубку, которая лежит в печи для трубок, и пропускают пары  $\text{CS}_2$ , получая их пропусканием углекислого газа через умеренно нагретый сероуглерод. После того, как из прибора будет вытеснен воздух, начинают нагревать трубку. Углекислый барий сначала окрашивается, вследствие образования полисульфидов, в буро-красный цвет. При более сильном нагревании он делается постепенно снова белым. Когда наступит этот момент, прекращают пропускание сероуглерода и сейчас же вводят чистый углекислый

газ (разложение оставшихся полисульфидов), пропуская его не более одной минуты, потому что при слишком долгом пропускании разлагается и  $\text{BaS}$ . Дают охладиться в токе водорода. Препарат, даже тщательно приготовленный, всегда содержит еще до 1%  $\text{BaCO}_3$ .

*Чистый моносulfид бария* представляет собою белый порошок, изменяющийся на воздухе. При действии кислорода он постепенно окисляется и при этом окрашивается в желтый или оранжевый цвет. При действии влажного воздуха, содержащего углекислый газ, происходит разложение с выделением  $\text{H}_2\text{S}$ . Разбавленные кислоты (даже и  $\text{HNO}_3$ ) также выделяют  $\text{H}_2\text{S}$ . В воде он растворяется, подвергаясь гидролизу.

#### 108. Тетрасернистый барий $\text{BaS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A I, VII).

а) 7 вес. ч. односернистого бария растирают, прибавив воды, с 4 вес. ч. серы; происходит сильное разогревание; затем кипятят долгое время. Получается красный раствор, который отфильтровывают:  $\text{BaS} + 3\text{S} = \text{BaS}_4$ . Фильтрату дают кристаллизоваться без доступа воздуха, лучше всего в вакуум-эксикаторе; можно также горячий еще фильтрат налить в закрывающуюся склянку, из которой воздух вытеснен водородом.

б) *Способ Guiteau* (Compt. Rend. 163, 1916, стр. 390). В 25 вес. ч. воды вносят 2 вес. ч.  $\text{Ba(OH)}_2$  (гидрата окиси бария) и 1 вес. ч. порошка серы и нагревают долгое время до кипения. Взятые количества отвечают молекулярным отношениям  $3\text{Ba(OH)}_2 + 8\text{S}$ , но  $1\text{Ba(OH)}_2$  и  $1\text{S}$  являются избытком. Более простое уравнение реакции:  $2\text{Ba(OH)}_2 + 7\text{S} = \text{BaS}_4 + \text{BaS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Фильтруют горячую жидкость и сейчас же выпаривают почти черный фильтрат, (не давая ему охладиться) до образования на поверхности жидкости зеленоватой или фиолетовой с отливом корки. После этого охлаждают без доступа воздуха. Под коркой образуются красные кристаллы  $\text{BaS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , смешанные с серой или серноватистокислым барием. Вероятно сначала получается пентасульфид, который затем реагирует с водой:  $2\text{BaS}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{BaS}_4 + \text{BaS}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} + \text{S}$ .

Тетрасульфид образует длинные ромбические кристаллы, большую частью соединенные в группы, в свежем состоянии красного цвета; при хранении они делаются оранжевожелтыми. В проходящем свете кристаллы желтого цвета, следовательно, они дихроичны. Препарат, растертый в порошок, окршен в желтый цвет. 1 вес. ч.  $\text{BaS}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  растворяется при  $15^\circ$  в 2,42 вес. ч. воды; раствор имеет щелочную реакцию и разлагается углекислым газом воздуха. Сухая соль на воздухе окисляется и разлагается при нагревании, начиная от  $100^\circ$ .

109. Гидрат окиси бария (A III; B I; C XIII). Односернистый барий (полученный, как описано в работе № 107) вносят в горячую воду и кипятят. Получается раствор, содержащий гидросульфид и гидроксид:  $2\text{BaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba(SH)}_2 + \text{Ba(OH)}_2$ . Раствор фильтруют и дают фильтрату кристаллизоваться в атмосфере, не содержащей углекислого газа. Выпадают кристаллы  $\text{Ba(OH)}_2 \cdot \text{SH}_2\text{O}$ , которые отсасывают и сейчас же растворяют снова. В растворе остается еще некоторое количество сернистой соли и гидросернистой; кипячением его с окисью меди или цинка, а также с цинковой пылью осаждают серу:  $\text{Ba(SH)}_2 + 2\text{CuO} = \text{Ba(OH)}_2 + 2\text{CuS}$ . С окисью цинка реакция

происходит совершенно аналогично; с цинковой пылью она идет по уравнению  $\text{Ba}(\text{SH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Zn} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + 2\text{ZnS} + 2\text{H}_2$ . Продажная цинковая пыль всегда содержит примесь окиси цинка, а поэтому с серой реагируют как  $\text{ZnO}$ , так и  $\text{Zn}$ . По Erdmann'у  $\text{BaS}$ , полученный из 190 г  $\text{BaSO}_4$  или из 160 г  $\text{BaCO}_3$ , переносят из тигля в чашку и обливают здесь 1 л горячей воды. К кипящей жидкости прибавляют 100—150 г хорошо прокаленной на воздухе листовой меди (или, что то же самое, окись меди в виде кусков или порошка) и продолжают кипятить до тех пор, пока отфильтрованная проба не будет давать с раствором свинцового сахара ни осадка, ни бурого окрашивания (от образования  $\text{PbS}$ ). После удаления серы фильтруют горячий раствор в склянку, наполненную водородом или воздухом, не содержащим  $\text{CO}_2$ ; кипятят осадок еще раз со 100 г воды и фильтруют в склянку, в которой и оставляют охладиться (отсутствии  $\text{CO}_2$ ). Через 24 ч. сливают маточный раствор и концентрируют его приблизительно до  $\frac{1}{3}$  первоначального объема (все время в атмосфере, не содержащей  $\text{CO}_2$ ), при охлаждении происходит вторая кристаллизация. Кристаллы  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  следует быстро отсосать, отжать и сушить при температуре не ниже  $70^\circ$  в атмосфере, лишенной  $\text{CO}_2$ . Вещества, которые обычно помещают в эксикатор, при этом не применяются, потому что в сухом воздухе или в вакууме октогидрат превращается в моногидрат. Можно быстро отжать кристаллы, насколько возможно сухо, на простой фарфоровой пластинке и затем быстро положить в плотно закрывающуюся баночку.

*Октогидрат* образует бесцветные, моноклинические призмы, которые в воде растворяются довольно легко. Водный раствор прозрачен, имеет сильно щелочную реакцию, при стоянии на воздухе делается мутным вследствие образования  $\text{BaCO}_3$ . При нагревании в токе водорода октогидрат плавится при  $78\text{--}85^\circ$  в кристаллизационной воде, при продолжительном нагревании до  $95^\circ$  превращается в безводный гидрат  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  — белый порошок, не изменяющийся в сухом воздухе. Если его нагреть в токе водорода до более высокой температуры, он плавится при  $325^\circ$  в маслянистую жидкость и застывает в кристаллическую массу. При  $780^\circ$  гидрат бария теряет воду и через два или три часа переходит в окись бария (барит)  $\text{BaO}$ , белый кристаллический порошок, который растворяется при  $0^\circ$  в 1,5, при  $15^\circ$  в 2,89, при  $50^\circ$  в 11,75 и при  $80^\circ$  в 90,77% воды; при этом получается так называемая баритовая вода.

110. *Хлористый барий*  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (А I, III, IV, X; С IX).

а) *Из сернистого бария* (см. препарат № 107).  $\text{BaS}$  вносят в 3 или 4 вес. ч. воды и затем прибавляют такое количество  $\text{HCl}$ , чтобы раствор имел слабо щелочную реакцию. Если  $\text{HCl}$  было прибавлено слишком много, следует ввести еще  $\text{BaS}$  до щелочной реакции раствора. В заключение кипятят и фильтруют. Фильтрат слабо подкисляют  $\text{HCl}$  и выпаривают досуха. Осадок растворяют в воде и, если необходимо, фильтруют. Прозрачный фильтрат концентрируют до кристаллизации и отсасывают.

б) *Из углекислой соли* (см. препарат № 112). Если имеется в распоряжении чистый  $\text{BaCO}_3$ , его растворяют в чистой разбавленной  $\text{HCl}$ , выпаривают раствор до начала кристаллизации, после



чего медленно охлаждают. Кристаллы отсасывают, отжимают и перекристаллизовывают, чтобы очистить от приставшей кислоты. Перекристаллизацию надо повторять до тех пор, пока водный раствор кристаллов будет иметь нейтральную реакцию. Кристаллы сушат при обыкновенной температуре между листами фильтровальной бумаги.

Когда исходным продуктом имеют нечистую углекислую соль, например, порошок витерита, поступают, по Н. и W. Biltz, следующим образом: 100 г  $\text{BaCO}_3$  обливают в двухлитровой склянке необходимым количеством  $\text{HCl}$  и таким количеством воды, чтобы получилось  $1\frac{1}{2}$  л раствора; раствор должен иметь слабо кислую реакцию. Склянку ставят в теплое место и затем прибавляют 50 см<sup>3</sup> насыщенной хлорной воды, чтобы окислить  $\text{Fe}^{++}$  в  $\text{Fe}^{+++}$ . Через некоторое время прибавляют 5—10 г  $\text{BaCO}_3$  (порошка витерита); при этом нейтрализуется свободная кислота и осаждается железо. Оставляют стоять на 24 ч. в теплом месте, часто взбалтывая, и затем отфильтровывают небольшую пробу. Ее подкисляют соляной кислотой и испытывают при помощи роданистого калия на  $\text{Fe}^{+++}$ . Если железо присутствует, прибавляют еще 2—5 г углекислого бария и поступают, как было уже описано, до тех пор, пока новая проба фильтрата не будет более давать реакции на присутствие железа. После этого фильтруют и фильтрат концентрируют. Иногда при этом выпадают хлопья гидрата окиси железа, который находился вначале в виде коллоидного раствора. Когда раствор будет выпарен почти наполовину, его фильтруют еще раз. Если нужно, фильтрат концентрируют еще более, затем преципитируют, преципитат отсасывают и затем перекристаллизовывают сначала из слабо соляного раствора, а затем из чистой воды.

с) *Очистка  $\text{BaCl}_2$* . В качестве примесей могут быть: щелочи, кальций, тяжелые металлы и хлорноватокислая соль, на присутствие которых должно быть сделано испытание.

Готовят раствор  $\text{BaCl}_2$ , насыщенный при комнатной температуре (эту температуру поддерживают во время всей дальнейшей работы), затем пропускают чистый сухой хлороводород (см. получение чистой поваренной соли № 82b). Так как  $\text{BaCl}_2$  очень мало растворим в конц.  $\text{HCl}$ , он выпадает в виде кристаллического порошка в возрастающем количестве. Реакцию можно считать оконченной, когда вся вода раствора будет превращена в дымящую  $\text{HCl}$ . Фильтруют и отсасывают. Осадок испытывают на чистоту: если он еще недостаточно чист, повторяют растворение в воде и осаждение  $\text{HCl}$ . Чистый  $\text{BaCl}_2$ , чтобы очистить его от  $\text{HCl}$  (см. b), перекристаллизовывают из воды.

Другой способ очистки, более дорогой, состоит в том, что  $\text{BaCl}_2$  кипятят с 90—95%-ным (но не абсолютным) спиртом, фильтруют, осадок высушивают до полного удаления спирта. В спирте растворяется целый ряд примесей, например,  $\text{CaCl}_2$ . Высушенный  $\text{BaCl}_2$  растворяют в воде и подвергают раствор фракционированному осаждению  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Чтобы осадить весь барий в виде  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , на 100 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  необходимо приблизительно 33—34 г обыкновенного продажного  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (1:10) делят на 5 частей и каждый раз для осаждения берут  $\frac{1}{5}$ ; осаждают кипящий раствор. После каждого осаждения фильтруют; фильтрат оса-

ждает снова, так, что, наконец, пятый фильтрат не должен содержать бария. Начиная приблизительно со второй фракции, фильтрат испытывают на чистоту. Обыкновенно последняя фракция бывает уже совершенно чистая. Ее растворяют в HCl и дальше поступают как описано в б).

**Хлористый барий**  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образует бесцветные четырехсторонние таблочки моноклинической системы, которые на воздухе не изменяются. В воде он довольно хорошо растворяется, в спирте или в дымящей HCl не растворяется. При действии спирта соль теряет воду. При нагревании, начиная с  $56^\circ$ , хлористый барий теряет кристаллизационную воду и при  $121^\circ$  делается безводным. Если соль нагревать на воздухе до плавления ( $772-960^\circ$ ), она превращается в безводную соль.  $\text{BaCl}_2$  имеет неприятный горький вкус и ядовит.

**111. Азотнокислый барий**  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (A I, X). Когда исходным веществом является чистый  $\text{BaCO}_3$  (см. препарат № 112), его растворяют в разбавленной чистой  $\text{HNO}_3$  и дают раствору кристаллизоваться. Когда же для работы берут BaS, поступают, по H. и W. Bitz'у, следующим образом. BaS из 100 г тяжелого шпата вносят в такое количество разбавленной  $\text{HNO}_3$ , чтобы получившийся  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  оставался при обыкновенной температуре в растворе (по теории, из 100 г сернокислого бария получается 72,58 г BaS, который при действии 53,995 г  $\text{HNO}_3$  дает 111,98 г  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Для растворения этого количества соли при  $20^\circ$  необходимо 1217,14 г воды. Следовательно, можно взять 1271,14 г разбавленной 4,25%-ной  $\text{HNO}_3$ . Само собой понятно, что это будет некоторый избыток; надо иметь в виду, что теоретического выхода BaS не получается). Применяемая для реакции  $\text{HNO}_3$  должна быть разбавлена настолько, чтобы она не окисляла BaS в  $\text{BaSO}_4$ . Кипятят и фильтруют. Фильтрату дают кристаллизоваться. Кристаллы промывают небольшим количеством воды (холодной) и сушат в умеренно теплом месте на воздухе. Из маточного раствора может быть получено новое количество кристаллов, так что в общем получается 85—106 г  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .

Азотнокислый барий  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  образует бесцветные или матово-белые правильные октаэдры, которые имеют горький вкус и ядовиты. Они не гигроскопичны и в воде растворяются довольно трудно. В спирту они не растворяются, в  $\text{HNO}_3$  почти нерастворимы. При нагревании сухой соли кристаллы сначала растрескиваются, а потом при  $575-592^\circ$  плавятся. При температуре красного каления получается азотистокислая соль, которая сейчас же разлагается с образованием  $\text{BaO}$ .

**112. Углекислый барий**  $\text{BaCO}_3$  (A IX, XII). Сначала готовят раствор чистого  $\text{BaCl}_2$  или  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  концентрации приблизительно 1:10. К этому раствору прибавляют  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ , при чем не должно появляться никакой мути. Нагревают до кипения и прибавляют постепенно раствор  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (1:10); на 100 г  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  необходимо приблизительно 33—34 г  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . После последнего прибавления нагревают до прекращения выделения  $\text{CO}_2$ ; жидкость должна еще иметь щелочную реакцию. Осадку дают осесть и промывают сначала декантацией, а затем на фильтре до тех пор, пока осадок и фильтрат будут свободны от хлористой соли. Сушат в сушильном шкафу и испытывают пробу сухого препарата на содер-

жание соли аммония. Если эта соль присутствует, нагревают до слабо красного каления. После охлаждения испытывают еще раз на содержание  $\text{BaCl}_2$  или  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ; если таковые присутствуют, следует промыть еще раз горячей водой.

$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ —тонкий, белый, кристаллический порошок, не имеет вкуса, ядовит. В воде практически нерастворим, во влажном состоянии имеет слабо основную реакцию. В пламени гремучего газа на паяльной горелке  $\text{BaCO}_3$  плавится и при этом медленно разлагается с образованием  $\text{BaO}$ ; температура разложения около  $1850^\circ$ .

## Магний

Выше были описаны: аммонийномagneзиевая соль фосфорной кислоты (препарат № 47) и мышьяковокислый магний (препарат № 65).

113. Кристаллический хлористый магний  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (A IV, VIII; B I, XII). Чистую окись магния (*Magnesia alba*) растворяют в небольшом избытке  $\text{HCl}$  так, чтобы получился насыщенный при нагревании раствор; при медленном его охлаждении выпадает гексагидрат. Он образует длинные призматические кристаллы моноклинической системы, имеющие горький вкус. Во влажном воздухе кристаллы расплываются, начиная с  $106^\circ$  они теряют хлористый водород, плавятся при  $119^\circ$ , при чем происходит гидролиз:  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgOHCl} + \text{HCl}$ ;  $2\text{MgOHCl} = \text{Mg}_2\text{OCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Соль легко растворяется в воде и в винном спирте.

Если для приготовления препарата были взяты нечистые исходные вещества, берут  $\text{HCl}$  в количестве, недостаточном для полного растворения, прибавляют хлорной воды и оставляют стоять на полчаса. Соли закиси железа окисляются в соли окиси. Прибавляют небольшое количество окиси магния и дигерируют, взбалтывая время от времени четверть часа. Проба фильтрата после подкисления не должна давать реакцию на  $\text{Fe}^{+++}$  с роданистой солью. Окись магния осаждает тяжелые металлы и алюминий, но не осаждает щелочные земли и щелочи. Фильтруют и сильно концентрируют при температуре не выше  $100^\circ$ , после чего оставляют кристаллизоваться в эксикаторе над серной кислотой.

$\text{MgCl}_2$ , расплавленный в кристаллизационной воде, получают, умеренно нагревая раствор во взвешенной чашке на воздушной бане (асбестовая пластинка с цилиндрическим асбестовым кольцом, на которой стоит чашка) до получения веса приблизительно равного вычисленному. Расплавленному веществу или дают охладиться в холодной металлической чашке, или выливают его на изразцовую пластинку; застывшее, но еще теплое вещество разбивают на куски и сейчас же помещают их в плотно закрывающуюся баночку. Вещество бесцветно или белого цвета и прозрачно, имеет лучистое кристаллическое сложение.

114. Безводный хлористый магний  $\text{MgCl}_2$  (B XII). При нагревании гексагидрата  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в вакууме до  $175^\circ$  от него можно отнять воду, но при этом существует опасность, что при действии выделяющейся воды произойдет гидролиз. При нагревании на воздухе оксихлорид образуется еще легче. Поэтому

для работы лучше взять хлористую соль аммония-магния  $\text{NH}_4\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (см. следующий препарат), при осторожном нагревании которой выделяется сначала вода, затем  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и остается  $\text{MgCl}_2$ . Приготовление этой соли в свободном виде не является обязательным; можно просто растворить в воде эквивалентные количества  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{MgCl}_2$  (например 1 мол.) и выпарить раствор досуха. Осадок от выпаривания размельчают и высушивают, при чем температуру не следует повышать до выделения паров хлористого аммония. Время от времени горячий осадок размельчают в нагретой ступке и продолжают так поступать до тех пор, пока при нагревании пробы в пробирке не будет более выделяться вода. Горячее еще вещество помещают в закрытый тигель (лучше платиновый) и нагревают в газовой печи (Rössler, Hempel и т. д.) до прекращения выделения нашатыря. Дают охладиться до температуры ниже красного каления и высыпают новое количество обезвоженного вещества. Поступают таким образом до окончания реакции в тигле или до его полного наполнения. Расплавленное вещество или выливают из тигля, или дают ему в нем застыть, так как застывшее вещество можно удалить из тигля легко. Сохраняют препарат в плотно закрывающейся банке.

$\text{MgCl}_2$ —белое, прозрачное, кристаллическое вещество, состоящее из крупных с перламутровым или шелковистым блеском гибких листков. Безводный хлористый магний должен нацело растворяться в воде, давая прозрачный раствор; растворение сопровождается сильным разогреванием. При температуре между  $350$ — $505^\circ$  соль разлагается водой с образованием  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ , а выше  $505^\circ$  получается  $\text{MgO}$ . При нагревании на воздухе  $\text{MgCl}_2$  изменяется, но в токе водорода его можно перегонять.

115. Хлористая соль магния и аммония или калия (В I). Соли имеют формулу  $\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и готовятся одинаково: растворяют в воде эквивалентные количества хлористого аммония или калия (1 мол.) и хлористого магния (1 мол.) и концентрируют раствор до кристаллизации. Или растворяют в соляной кислоте 1 мол.  $\text{MgO}$  или  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  или  $\text{MgCO}_3$  и прибавляют 1 мол.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{KCl}$ , после чего концентрируют. Соли могут быть очищены посредством перекристаллизации. При получении аммониевой соли надо помнить, что раствор не должен кипеть, даже если к нему все время будет прибавляться аммиак.

Обе соли расплываются во влажном воздухе и очень легко растворяются. Аммониевая соль образует ромбические призмы горько соленого вкуса, при температуре ниже  $100^\circ$  плавится в своей кристаллизационной воде и выделяет ее начиная со  $100^\circ$ .  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  встречается в природе в виде карналита, а поэтому препарат называется искусственным карналитом. Он образует бесцветные прозрачные кристаллы ромбической системы, похожих на кристаллы гексагональной системы; легко разлагается на свои составные части, во влажном воздухе расплывается, при нагревании плавится в кристаллизационной воде; в обоих случаях происходит отщепление  $\text{KCl}$ . При действии на соль спирта хлористый магний растворяется, и остается хлористый калий. Поэтому

соли нельзя сушить при нагревании; их сушат, отжимая при обыкновенной температуре.

116. Сернокислый магний (А I, VIII, XII). При приготовлении соли растворяют окись магния (*Magnesia alba*) в разбавленной серной кислоте, при чем серной кислоты берут такое количество, чтобы небольшая часть соли осталась нерастворенной, фильтруют, делают фильтрат слабо сернокислым и дают ему кристаллизаться. Известны гидраты с 7, 6, 5, 4, 2 и 1  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  представляет собою продажную горькую соль. Ее получают, давая кристаллизаться насыщенному раствору при температуре ниже  $25^\circ$ . Она образует ромбические кристаллы (изоморфные с кристаллами цинкового купороса) призматического вида. На воздухе соль медленно выветривается, в воде легко растворяется без разложения, при нагревании начиная со  $100^\circ$  теряет воду, при  $238^\circ$  получается безводной.

$\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  выкристаллизовывается, когда раствор горькой соли концентрируют при нагревании до образования кристаллической корки на поверхности жидкости, а затем держат при  $50-30^\circ$ . Моноклинические столбики или иглы, которые на воздухе быстро делаются мутными.

$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  встречается в природе в виде минерала кизерита и отличается малой растворимостью. Эта соль получается при нагревании сухой горькой соли до  $132^\circ$ . Сначала происходит плавление в кристаллизационной воде, а затем быстрое обезвоживание.  $\text{MgSO}_4$  получается при осторожном нагревании горькой соли или моногидрата до  $238^\circ$  без плавления и представляет белый порошок, медленно притягивающий на воздухе воду. Он не изменяется при нагревании до  $450^\circ$ ; при дальнейшем нагревании на воздухе происходит превращение в основную соль. При  $1160^\circ$  он разлагается на  $\text{MgO} + \text{SO}_3$ .

Чтобы получить моногидрат или безводную соль, работают во взвешенном тигле и нагревание продолжают до достижения вычисленного веса.

117. Сернокислая соль магния и аммония или калия (А I). Все купоросы образуют с сернокислыми щелочами изоморфно кристаллизующиеся двойные соли; соли эти имеют общую формулу  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2$ , в которой  $\text{M}^{\text{I}}$  обозначает щелочный металл, а  $\text{M}^{\text{II}}$  — металл, образующий купорос. Горькую соль следует рассматривать как купорос ромбического ряда  $\text{M}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Двойную соль получают, растворяя в воде в эквивалентных количествах составные части, например, сернокислую соль щелочного металла и купорос, и давая раствору кристаллизаться. Наиболее благоприятные условия будут в том случае, когда двойная соль имеет меньшую растворимость, чем обе составные части, потому что в этом случае при смешивании насыщенных растворов составных частей сейчас же выпадает осадок двойной соли.

Сернокислая соль магния-аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Готовят при обыкновенной температуре насыщенные растворы эквивалентных количеств сернокислого аммония и горькой соли, смешив-

вают эти растворы и сейчас же получают осадок двойной соли (при 15° по теории 74,2% общего веса). При концентрировании маточного раствора выпадает новое количество осадка. Посредством перекристаллизации можно получить очень правильные образованные кристаллы: бесцветные, моноклинические короткие призмы или плотные таблички, которые выше 100° выделяют воду и при 132° ее более не содержат.

На 100 г сернистого аммония следует взять 186,54 г горькой соли. 100 г воды при 15° растворяют 73,17 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  или 104,08 г  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  или 15,17 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ .

*Сернокислая соль магнезия-калия*  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  находится в стассфуртских месторождениях в виде шенита. Работают так же, как при получении предыдущей соли. Двойная соль имеет значительно большую растворимость, чем сернокислый калий; поэтому при смешивании растворов, насыщенных при обыкновенной температуре, осадок не выпадает. Поступают таким образом, что сначала готовят раствор сернокислого калия, насыщенный при 100°, а затем растворяют в нем эквивалентное количество горькой соли и после этого охлаждают до 15°. Выпадает в осадок почти половина образовавшейся двойной соли. 100 г  $\text{K}_2\text{SO}_4$  соответствуют 141,45 г горькой соли. 100 г воды растворяют при 100° 26,2 г  $\text{K}_2\text{SO}_4$  или 671,2 г  $\text{MgSO}_4$ ; при 15° то же количество воды растворяет 10,3 г  $\text{K}_2\text{SO}_4$  или 108,2 г горькой соли или 22,3 г  $\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2$ . Искусственный шенит кристаллизуется так же, как двойная сернокислая соль магнезия и аммония. Уже при 100° она теряет воду и при 132° получается в безводном состоянии. При кристаллизации раствора при 100° получается тетрагидрат.

**118. Углекислый магний.** Известна средняя углекислая соль магнезия и различные основные соли, кислая же соль  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$  может быть получена только в растворе.

**I. Средняя углекислая соль  $\text{MgCO}_3$  и ее гидраты (А III; В IX, XII).**

а) *Получение сухим способом.* Можно указать три способа. Первый был предложен Сенармоном (Sénarmont) и основан на реакции обмена между безводным сернокислым магнием (№ 116) и кальцинированной содой при нагревании:  $\text{MgSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgCO}_3$ . Готовят хорошо перемешанную смесь эквивалентных количеств обеих солей и нагревают ее, часто помешивая, на песчаной бане приблизительно в течение одного часа до 160—175°. Затем охлаждают, обрабатывают водой долгое время, промывают сначала декантацией, а затем на фильтре до полного удаления из осадка сернокислой соли. Сушат сначала в сушильном шкафу, затем на песчаной бане при 300°. Получается порошок, имеющий вид песка, который состоит из микроскопических ромбоэдров. Второй метод дан Бриллем (Brill). Над *Magnesia alba*, нагретой до 150—220°, пропускают чистый сухой углекислый газ до постоянного веса (убыль веса). Получается рыхлый, белый, очень реакционноспособный порошок. Наконец, Энгель (Engel) рекомендует нагревать двойную углекислую соль магнезия-аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (см. III) в токе воздуха до 130—140° до тех пор, пока прекратится уменьшение веса. Получается белый тонкий порошок, который заметно растворяется в воде (1 л

воды растворяет два г) и легко присоединяет воду. При прибавлении небольшого количества воды  $\text{MgCO}_3$  затвердевает; следовательно, эта соль гидравлична.

б) *Получение мокрым способом.* По способу Гейера (Heyer) осаждают раствор соли магния вычисленным количеством соды, фильтруют, промывают несколько раз и сушат. Сухой осадок слабо прокалывают до небольшого спекания. После охлаждения его легко освободить от примешанных еще щелочных солей посредством промывания. Затем сушат, как и по способу Séparmont'a. Надо помнить, что при применении избытка соды осадок содержит основную соль. Осадок, который получается при смешивании растворов равных частей сернокислого магния и углекислого натрия, представляет собою, по Brocksmit'у (Chem.-Ztg. 1921, Rep., стр. 321) основную углекислую соль, которая при стоянии под раствором превращается в  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и при этом делается кристаллической. Мокрым способом можно приготовить и различные гидраты углекислого магния, из которых тригидрат  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  имеет наибольшее значение. По Розе (Rose) его получают следующим образом. К раствору горькой соды прибавляют раствор эквивалентного количества двууглекислой соды, при этом не должно получаться никакого осадка ( $\text{MgSO}_4 + \text{NaHCO}_3 = \text{NaHSO}_4 + \text{MgCO}_3$ ). Жидкость оставляют стоять в закрытой склянке на холоду. Постепенно выпадает кристаллический осадок, состоящий из ромбических игл  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  расположенных в виде пучков. Когда выпадение осадка прекратится, декантируют и промывают холодной водой, фильтруют и отсасывают, после чего сушат, отжимая между листами фильтровальной бумаги при обычной температуре. Тригидрат медленно выветривается на воздухе, при  $100^\circ$  он разлагается (также при кипячении с водой) при чем получается основная углекислая соль. При накаливании соль разлагается с образованием окиси магния.

II. *Основная углекислая соль:*  $\text{Magnesia alba } 4\text{MgO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ) или лучше  $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Соль часто содержит большее количество воды, чем это соответствует формулам (A IX).

Немецкая фармакопея (V стр. 328) требует, чтобы фармацевтический препарат *Magnesia alba* содержал не меньше 24% магния. В соединении  $4\text{MgO} \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  содержится 26,6% Mg, в другом соединении 26% Mg. Получают *Magnesia alba* следующим образом. Готовят раствор хлористого магния, для чего растворяют 118 г  $\text{MgCl}_2$  или 252 г  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в литре воды, нагревают раствор до  $50-60^\circ$  и прибавляют небольшой избыток раствора соды (1:10) (теоретическое количество рассчитывают по уравнению  $4\text{MgCl}_2 + 4\text{Na}_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = [\text{Mg}_4\text{O}(\text{CO}_3)_3 + 4\text{H}_2\text{O}] + 8\text{NaCl} + \text{CO}_2$  или  $5\text{MgCl}_2 + 5\text{Na}_2\text{CO}_3 + 5\text{H}_2\text{O} = [\text{Mg}_5\text{O}(\text{CO}_3)_4 + 5\text{H}_2\text{O}] + 10\text{NaCl} + \text{CO}_2$ ; на 118 г  $\text{MgCl}_2$  следует  $131\frac{1}{3}$  г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Дают осесть осадку и промывают декантацией до полного отсутствия иона  $\text{Cl}'$  в промывной воде. После этого отфильтровывают осадок, промывают его, отсасывают и после отжимания сушат на воздухе, не нагревая и часто размельчая. Получают легкий тонкий белый порошок, который уже на холоду заметно растворяется в растворе соды, еще легче растворяется в углекислом аммонии или наша-

тыре. Во влажном состоянии *Magnesia alba* имеет слабо щелочную реакцию. Делают испытание на присутствие Na, Ca, Al, Fe, Mn, Cl и  $\text{SiO}_2$ .

Надо заметить, что осадок, полученный при нагревании, является более рыхлым, а при применении большого избытка соды—более плотным. Не рекомендуется брать в качестве исходного продукта горькую соль, потому что сернокислый натрий очень трудно отмывается; по крайней мере, в этом случае ее следует осаждать избытком соды.

III. *Углекислая соль магния-аммония*  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (В I, XII). Растворяют 1 мол.  $\text{MgSO}_4 + 2$  мол.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , прибавляют раствор  $4(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  и оставляют на долгое время на холоду. Двойная соль выпадает почти полностью. Или обливают окись магния раствором обычного углекислого аммония, взбалтывают до полного растворения и оставляют стоять; через некоторое время выпадают кристаллы соли. Наконец, можно еще взбалтывать *Magnesia alba* с раствором углекислого аммония; в фильтрате находится двойная соль, которая и выделяется в виде кристаллов; нерастворившийся осадок при соприкосновении с раствором углекислого аммония также переходит постепенно в двойную соль. Двойная соль образует прозрачные ромбические кристаллы, пахнущие аммиаком. При действии горячей воды они разлагаются и получается углекислый магний (средняя или основная соль).

## Алюминий

### 119. Окись алюминия $\text{Al}_2\text{O}_3$ (В XII).

а) Нагревают до полного разложения гидрат окиси алюминия или аммонийно-алюминиевые квасцы. В случае гидрата окиси алюминия достаточно нагревания до умеренно красного каления, в случае же квасцов следует нагревать до светлого красного каления. Аммонийно-алюминиевые квасцы легче приготовить в чистом виде, чем гидрат окиси алюминия. Работа в обоих случаях одинакова. Исходное вещество должно быть в виде тонкого порошка, поэтому квасцы лучше преципитировать. Работают в огнеупорном тигле (фарфоровом или шамотовом), который не следует наполнять до верха, так как во время реакции происходит выделение газов. В случае аммонийно-алюминиевых квасцов поступают следующим образом. Порошок осторожно нагревают; приблизительно, при  $92^\circ$  он плавится в кристаллизационной воде и при температуре выше  $190^\circ$  делается безводным, при чем происходит сильное вспучивание. Постепенно повышают нагревание до светлого красного каления и выдерживают его долгое время. Затем дают охладиться, вынимают вещество из тигля и размельчают его. Берут пробу и действуют на нее чистой разбавленной соляной кислотой; фильтрат не должен давать реакцию на сероводород. Если же сероводород еще имеется, следует прокалить еще раз. Уравнение:  $2[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 3\text{SO}_3 + 24\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ .



Из 100 г квасцов по теории получается 11,24 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

б) Смешивают 4 вес. ч. сернокислого алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  с 1 вес. ч. углекислого натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и нагревают смесь долгое время до красного каления. Уравнение:  $2[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}] + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 6\text{NaHSO}_4 + 3\text{CO}_2 + 33\text{H}_2\text{O} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $6\text{NaHSO}_4 = 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полученное вещество размельчают и тщательно промывают горячей водой до полного удаления серной кислоты. После этого осадок высушивают и еще раз умеренно прокалывают. Из 100 г сернокислого алюминия по теории получается 15,3 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Оксид алюминия в растолченном состоянии имеет вид белого, безвкусного и неимеющего запаха порошка. В воде не растворяется, но жадно притягивает воду и присоединяет ее тем большее количество, чем ниже была температура, при которой производили накаливание. Аналогично относятся оксид алюминия и к кислотам: сильно прокаленная, она в них не растворяется. В пламени гремучего газа  $\text{Al}_2\text{O}_3$  плавится и после этого застывает в кристаллическую массу.

120. Гидрат окиси алюминия (С IX; В X). Нормальный гидрат окиси алюминия имеет формулу  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . В воздушно-сухом состоянии он содержит часто больше воды, чем соответствует этой формуле, и представляет, следовательно,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (3 + x)\text{H}_2\text{O}$ ; начиная со  $100^\circ$ , он теряет воду и переходит в соединение  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (3 - x)\text{H}_2\text{O}$ . При  $235^\circ$  состав его может быть выражен формулой  $\text{AlOOH}$  (или  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

Гидрат окиси алюминия получают, осаждая аммиаком раствор соли алюминия. Для этой цели можно взять азотнокислую соль, сернокислую или аммонийно-алюминиевые квасцы. Калийные квасцы непригодны, потому что получаемый осадок только с трудом может быть отмыт от калия. Применяемые соли должны быть чистые; прежде всего, они не должны содержать железа. При работе с сернокислой солью или с квасцами приливают всегда раствор соли в раствору аммиака, потому что в противном случае получаются неотмываемые основные сернокислые соли.

Готовят раствор соли алюминия 1:20; при работе с сернокислым алюминием прибавляют хлористого аммония в количестве, равном  $\frac{1}{20}$  веса сернокислой соли. Наливают в чашку 10%-ный раствор аммиака (уд. вес равен 0,9597 при  $15^\circ$ ) и прибавляют постепенно при помешивании горячий раствор соли алюминия, затем нагревают еще некоторое время до тех пор, пока запах аммиака будет ощущаться только слабо. Дают осадку осесть и промывают его в чашке горячей водой посредством декантации до тех пор, пока проба фильтрата перестанет давать реакцию на анион взятой соли алюминия. После этого отсасывают осадок (например, при помощи воронки Бюхнера) и промывают его. Затем вещество переносят в чашку и сушат его при  $100^\circ$ .

На 100 г сернокислого алюминия требуется 15,33 г аммиака; при этом получается 23,4 г  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ; на 100 г аммониевых квасцов требуется 11,27 г  $\text{NH}_3$  и получается 17,2 г  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . На практике выход составляет приблизительно 90% теории. Но так как полученные препараты по своему составу не соответствуют в точности фор-

муле  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , рекомендуется прокалить отвешенное количество гидрата и посредством повторного взвешивания установить потерю воды, а затем вычислить действительное содержание воды (см. также Willstätter и Kraut, Berl. Ber. 56, 1923, стр. 149, 1117; 57, 1924, стр. 1082).

*Аморфный гидрат окиси алюминия* образует кусочки, похожие на крахмал, или имеет вид белого порошка; в воде не растворяется, но образует с водой вязкое тесто. Гидрат окиси алюминия трудно растворяется в кислотах и щелочах и тем труднее, чем больше он был под водой или чем выше была температура, при которой его сушили.

*Кристаллический гидрат окиси алюминия* можно получить, разлагая углекислым газом раствор щелочного алюмината (раствор гидрата окиси алюминия в едком натре или кали). Осадок хорошо промывается, он не растворяется в воде и в холодных кислотах, но медленно растворяется в кипящей соляной кислоте, при  $170^\circ$  имеет формулу  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . При долгом стоянии раствора едкого кали, насыщенного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , выпадает кристаллический гидрат окиси.

**121. Хлористый алюминий.**  $\text{AlCl}_3$  и  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (В III, VI, XIII; С II). Безводный хлористый алюминий получают, нагревая алюминий в токе хлора или хлористого водорода; соль с кристаллизационной водой легко можно получить из безводной соли, растворяя ее в воде. Если алюминий содержал железо, хлористый алюминий также бывает загрязнен железом и окрашен в желтый цвет.

а) *Алюминий + хлор.* Пропускают совершенно сухой хлор в тугоплавкую трубку с алюминием, которую умеренно нагревают в печи для трубок. Металл (листовой, стружки или лучше всего крупнозернистый) должен быть тщательно промыт спиртом, эфиром и тщательно высушен при нагревании. Трубка должна иметь 40—50 см длины и по меньшей мере  $1\frac{1}{2}$  см в диаметре. Металл насыпают таким образом, чтобы он лежал рыхлым слоем между двумя пробками из асбеста; берут 50—60 г алюминия; работа с 60 г продолжается около 3 ч. Конец трубки или соединяют с соответствующим приемником, имеющим газоотводную трубочку, или выдвигают его из печи настолько, чтобы часть, лежащая вне печи, могла служить конденсатором для возгоняющегося хлористого алюминия. Открытый конец трубки закрывают в этом случае пробкой с широкой газоотводной трубочкой. Выделение хлора должно происходить энергично и равномерно. Лучше всего получать его по уравнению:  $\text{KMnO}_4 + 8\text{HCl} = \text{KCl} + \text{MnCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}$ . В колбу для выделения газа помещают порошок марганцевокислого калия и из капельной воронки (например, Bulk'a) приливают соляную кислоту уд. в. 1,17 (33,46%) в количестве, в шесть раз большем, чем взятый вес перманганата (по теории следовало бы взять только в 4,83 раза больше); хлор проходит сначала через небольшое количество воды (лучше хлорной воды) затем через промывную склянку с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и через U-образную трубку со стеклянными бусами, смоченными  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , и, наконец, поступает в трубку. Когда трубка наполнится хлором, ее начинают нагревать по всей длине сначала небольшим пламенем, а затем постепенно пламя увеличивают. Как только начнется реакция, алюминий раскаливается. Выделяющейся тепловой энергией

обыкновенно бывает достаточно для поддержания реакции. Во всяком случае, температура не должна быть выше  $685^{\circ}$ , иначе металл будет плавиться и поверхность соприкосновения с хлором будет слишком мала. Когда в колбу будет влито около половины рассчитанного количества соляной кислоты, ее начинают осторожно нагревать; кипеть жидкость не должна. Хлористый алюминий возгоняется при  $183—200^{\circ}$ ; нагревание регулируют таким образом, чтобы вещество переходило в длинный конец трубки или в приемник. Когда возгонка будет окончена, дают охладиться, лучше всего в сухом токе воздуха, и вынимают хлористый алюминий из трубки проволочным крючком в совершенно сухую баночку или закрывают приемник, в качестве которого лучше всего взять баночку.

Чтобы получить из алюминия, который содержит железо, хлористую его соль без примеси железа, в реакцию берут не весь алюминий. Когда хлористый алюминий возгоняется над алюминием, хлорное железо реагирует с ним по уравнению:  $\text{FeCl}_3 + \text{Al} = \text{AlCl}_3 + \text{Fe}$ . При вычислении выхода, конечно, следует взвесить алюминий, не вошедший в реакцию. Более полно очистку можно произвести следующим образом. Хлористый алюминий и порошок алюминия помещают в стеклянную трубку, запаянную с одного конца. Трубку сгибают в виде колена и затем запаивают открытый еще конец. Нагревают смесь  $\text{AlCl}_3 + \text{Al}$  до  $194^{\circ}$ . С увеличением давления хлористый алюминий плавится, и получающееся хлорное железо оседает на порошке алюминия. Постепенно повышают температуру так, чтобы чистый хлористый алюминий возгонялся во второе колено. По окончании этой реакции открывают второе колено.

б) *Алюминий + хлористый водород*. Работают с таким же прибором, как и по способу а). Хлористый водород получают из аппарата Киппа, в который помещают куски нашатыря и наливают английскую серную кислоту. Хлористый водород проходит через промывную склянку с серной кислотой и через U-образную трубку, в которой лежат стеклянные бусы, смоченные серной кислотой, и направляется в трубку, лежащую в печи. В остальном работа ведется так же, как и по способу а); но в этом случае при реакции выделяется количество тепла, недостаточное для того, чтобы реакция шла дальше без нагревания, а, кроме того, по окончании реакции пропускание сухого воздуха можно начать только после полного остывания трубки, потому что в трубке может еще оставаться водород, выделившийся при реакции:  $\text{Al} + 3\text{HCl} = \text{AlCl}_3 + 3\text{H}$ , который образует с воздухом гремучий газ. Преимуществом этого способа по сравнению со способом а) является то обстоятельство, что железо превращается в летучую хлористую соль только при температуре  $1400^{\circ}$ , а поэтому хлористый алюминий получается свободным от железа.

Хлористый алюминий образует белые кристаллические корочки, состоящие из гексагональных листков. Во влажном воздухе он дымит, так как частично гидролизуется. Небольшие количества этой соли возгоняются при нагревании ( $180—185^{\circ}$ ); большие количества при быстром нагревании плавятся и перегоняются; перегонку лучше всего производить в токе водорода.  $\text{AlCl}_3$  растворяется в воде, спирте и эфире с разогреванием.

с) *Хлористый алюминий*  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Эту соль получают, растворяя  $\text{AlCl}_3$  в воде (энергичная реакция) и давая раствору кристаллизоваться. Можно сначала концентрировать на водяной бане, а затем оставляют стоять в вакуум-эксикаторе над серной кислотой до тех пор, пока поверхность жидкости покрывается крупными кристаллами. Кристаллы отделяют и продолжают испарение в разреженном пространстве. Если производится испарение на воздухе посредством нагревания, получается растворимая в воде основная хлористая соль. Кристаллы переносят на глиняную пористую пластинку и сушат в вакууме; можно делать это безбоязненно, потому что соль не выветривается.

С получением гексагидрата можно соединить и его очистку от хлорного железа. В прозрачный концентрированный раствор, который сильно охлаждают охладительной смесью, пропускают совершенно сухой хлористый водород. Осаждается белая кристаллическая соль, не содержащая железа. Сливают маточный раствор и промывают (все время охлаждая) соль дымящей соляной кислотой посредством декантации, после чего быстро отсасывают и сушат, как описано выше.  $\text{AlCl}_3$  не растворяется в дымящей соляной кислоте,  $\text{FeCl}_3$  в ней растворяется. Если при пропускании  $\text{HCl}$  осадок не выпадает, к раствору прибавляют немного эфира.

*Гексагидрат* образует гексагональные призмы, которые распыляются на влажном воздухе и очень легко растворяются в спирте и в воде. При высушивании сухой соли она не плавится, но выделяет  $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$  и превращается в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $2(\text{AlCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}) = 6\text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3$ .

**122. Сернокислый алюминий**  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  (В I, VIII, X, XII). Надо заметить, что продажный сернокислый алюминий содержит обыкновенно меньше  $18\text{H}_2\text{O}$ .

а) *Получение из гидрата окиси алюминия*. Возможны два способа. По первому способу смешивают теоретические количества гидрата окиси алюминия, серной кислоты и воды соответственно уравнению:  $2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O} = [\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}]$ . На 100 г гидрата окиси берут 188,7 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 138,6 г  $\text{H}_2\text{O}$  и получают 427,2 г сернокислого алюминия. На практике воду, содержащуюся в серной кислоте, вычитают из вычисленного количества прибавляемой воды; надо помнить, что гидрат окиси алюминия редко отвечает приведенной формуле, так как при смешивании происходит сильное разогревание, вода испаряется, и содержание ее в смеси понижается. Через некоторое время после смешивания смесь застывает в белое пористое вещество. Второй способ состоит в том, что гидрат окиси алюминия растворяют в достаточном количестве разбавленной серной кислоты и выпаривают раствор до сиропообразного состояния. Сироп выливают в соответствующий сосуд, в котором он застывает в фарфоровидную пластинку. Это есть не что иное, как продажные „концентрированные квасцы“. Вещество часто содержит больше воды, чем это должно быть по формуле. Конечно, в обоих случаях в застывшем веществе остается некоторый избыток серной кислоты.

б) *Получение из глины*. Наиболее чистой глиной является фарфоровая глина или каолин  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Следует обратить

внимание на чистоту исходного продукта, особенно на присутствие соединений железа и кальция, потому что дополнительная очистка очень затруднительна. Рекомендуется каолин перед его употреблением обжечь, т. е. прокалить при доступе воздуха. При этом выделяется вода; присутствующие органические вещества сгорают или по меньшей мере обугливаются.

При работе по одному из наиболее обычных способов, прокаленный каолин долгое время нагревают до  $70^{\circ}$  с 45% по весу английской серной кислоты и затем выщелачивают вещество горячей водой. Силикат разлагается по уравнению:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{SiO}_2$ . На 100 г обожженного каолина следует взять 132,5 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , — рекомендуется же брать только 45 г английской (не абсолютной) серной кислоты. Если взять 45 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , то молекулярные соотношения будут приблизительно:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 : \text{H}_2\text{SO}_4$ , т. е. только  $\frac{1}{3}$  глины может превратиться в сернокислую соль, и самое большее получится основная сернокислая соль, имеющая формулу  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$ . На практике выход по этому способу получается плохой (приблизительно 15% теоретического).

Поэтому лучше поступать следующим образом. Глину перемешивают с несколько меньшим, чем теоретическое, количеством серной кислоты (меньшее количество берется потому, что состав глины не соответствует в точности формуле, а избыток серной кислоты мешает) и нагревают долгое время на песчаной бане до  $200^{\circ}$ . В присутствии органических соединений вещество окрашивается в темный, почти черный цвет. Сухой остаток обрабатывают горячей водой и выпаривают фильтрат до начала кристаллизации или перерабатывают, как и в способе а), на концентрированные квасцы. Сернокислый алюминий кристаллизуется очень трудно; поэтому выпаривают до уд. в. 1,21—1,26, охлаждают при помешивании и отжимают застывшее вещество. По Воксу, получают кристаллы, концентрируя в вакууме при  $50-70^{\circ}$  и при этом все время мешая. На 100 г  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  требуется 114,0 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и получается 258,2 г  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Выход до 85%.

**Свойства  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ .** Тонкие с перламутровым блеском листочки и иглы (при перекристаллизации из соляной кислоты выпадают красивые таблички). Имеют кислый и горький вкус. Очень мало растворяются в спирте и очень хорошо растворяются в воде (100 г воды при  $0^{\circ}$  растворяют 86,8 г, при  $100^{\circ}$  — 1132 г соли); на воздухе устойчивы. При нагревании сухой соли она сильно вспучивается (вследствие потери воды) и превращается в губчатую массу. При дальнейшем нагревании вещество уже не плавится, но при температуре красного каления теряет  $\text{SO}_3$ .

**123. Алюминиевые квасцы (AB I).** Состав квасцов может быть выражен общей формулой  $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; все квасцы кристаллизуются в неправильных системах и особенно часто в виде октаэдров.

$\text{M}^{\text{I}}$  обозначает K, Na и  $\text{NH}_4$ , а  $\text{M}^{\text{III}}$  — Al, Fe, Mn, Cr и т. д. Под названием квасцы часто неправильно подразумевают соединения с  $\text{M}^{\text{III}} = \text{Al}$ .

Общим способом получения квасцов является обычный способ получения двойной соли: растворяют эквивалентные количества составных частей (в данном случае  $M_2^I SO_4$  и  $M_2^{III} (SO_4)_3$ ), смешивают растворы и дают кристаллизоваться. При этом выбирают по возможности такое количество растворяющей воды и такую температуру, чтобы осаждение двойной соли происходило без предварительного концентрирования.

*Сернокислые соли и квасцы имеют следующую растворимость*

	100 вес. ч. воды растворяют при 20°	34°	100°	Мол. вес
$K_2SO_4$	11,1 вес. ч.	—	26,2 вес. ч.	174,27
$(NH_4)_2SO_4$	76,3	—	97,5	132,15
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	47,1	412,2 вес. ч.	—	322,23
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	107,4	—	1132	666,44
$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	12,0	—	357,5	474,40
$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	13,7	—	421,9	453,34
$NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	121,4	прибл. 156	—	458,30

Растворы применяемых солей должны быть совершенно прозрачны, поэтому работают с возможно малыми количествами воды и, следовательно, со сравнительно концентрированными растворами, которые фильтруются плохо.

Уравнение реакции образования калийных и аммониевых квасцов будет:  $M_2^I SO_4 + [Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O] + 6H_2O = 2[M^I Al(SO_4)_2 + 12H_2O]$ , а натриевых  $[Na_2SO_4 \cdot 10H_2O] + [Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O] = 2[NaAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O] + 4H_2O$ . При образовании первых двух солей в реакцию входит часть растворителя, при образовании же натриевых квасцов часть кристаллизационной воды освобождается.

а) *Калийные квасцы*  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Чтобы получить 100 г квасцов, необходимо взять 18,37 г  $K_2SO_4$  и 70,24 г  $Al_2(SO_4)_3$ . Растворяют сернокислый калий в 70 г воды, нагретой до 100°, а сернокислый алюминий в 60 г и смешивают горячие растворы. Если хотят иметь мелкий кристаллический осадок, мешают остывающую смесь. При медленном охлаждении получаются кристаллы. При образовании квасцов в настоящем случае в реакцию входит 11,39 г воды, так что 118,6 г растворителя в реакцию не входят. Это количество растворителя при 20° удержит в растворе 14,23 г квасцов; следовательно, должны выпасть 85,77 г квасцов, что и соответствует результатам, получаемым на практике.

Калийные квасцы кристаллизуются в виде бесцветных октаэдров, часто в виде комбинаций с кубом или ромбическим додекаэдром. При непрерывном кипячении, особенно разбавленного раствора, выпадают основные квасцы. При хранении на воздухе калийные квасцы не изменяются, в воздухе же, содержащем аммиак, они покрываются белым непрозрачным слоем основной соли. Выше 34° происходит выветривание, при 61° существует только моногидрат, несколько выше 90° соль плавится в кристаллизационной воде, при продолжительном нагревании выше 100° получаются безводные квасцы. При нагревании до темнокрасного каления квасцы сильно вспучиваются, и получаются пористые „жженные“ квасцы. Разложение на  $SO_3 + Al_2O_3 + K_2SO_4$  происходит только при нагревании до белого каления.

б) *Аммиачные квасцы*  $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Для получения 100 г квасцов необходимы 14,58 г сернокислого аммония и 73,5 г кристаллического сернокислого алюминия. Сернокислый аммоний растворяют в 25 г воды, нагретой до  $100^\circ$ , сернокислый алюминий в 75 г. Горячие растворы смешивают и затем преципитируют или оставляют медленно кристаллизоваться. Количество связанной воды составляет 11,92 г; остается, следовательно, только 88,1 г растворителя, который при  $20^\circ$  растворяет 12,07 г квасцов. Выпадает 87,93 г. Выход получается почти теоретический.

Аммиачные квасцы кристаллизуются так же, как калийные, но они имеют ббольшую растворимость, и водный их раствор нельзя кипятить, потому что может произойти гидролиз и отщепление аммиака. Кристаллы не изменяются на воздухе, при  $92^\circ$  плавятся в кристаллизационной воде, при нагревании до  $190^\circ$  постепенно превращаются в пенистопористые безводные квасцы. При сильном накаливании до красного каления получается  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

с) *Натровые квасцы*  $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Чтобы получить 100 г квасцов, необходимо взять 35,15 г глауберовой соли и 72,7 г сернокислого алюминия. Глауберову соль растворяют при  $34^\circ$  (температура наибольшей растворимости) в 40 г воды. Так как при образовании натровых квасцов (см. выше) из 1 мол. сернокислого алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  и 1 мол. глауберовой соли выделяется 4 мол. воды, количество растворителя увеличивается от 100 г до 107,86 г, и в этом количестве растворяется при  $20^\circ$  приблизительно 131 г квасцов. Следовательно, при охлаждении раствора до  $20^\circ$  выпадения кристаллов не произошло бы. Выпадения кристаллов не происходит и при температуре выше  $30^\circ$ , потому что при этой температуре выпадает только сернокислый алюминий (Smith, Chem. News. 100, 1900, стр. 52). Но не рекомендуется охлаждать и ниже  $20^\circ$ , так как в этом случае обычно кристаллизуется только глауберова соль. Следовательно, раствор надо концентрировать (по Spreng'у до уд. веса 1,3, а по Augé до уд. веса 1,35). При охлаждении (не следует понижать температуру ниже  $15^\circ$ ) кристаллизуются квасцы. Если раствор был сконцентрирован до большего уд. веса (приблизительно до 1,4), при охлаждении он весь застывает в мазеобразную массу. (Образования такой густой массы, по Вокс'у, следует избегать, потому что в растворе всегда остается так много основной соли сернокислого алюминия, что он имеет щелочную реакцию; полученные таким образом кристаллы не выветриваются). Основная сернокислая соль  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  получается, например, по Mitscherlich'у, при нагревании смеси сернокислого натрия и избытка сернокислого аммония с водой до  $190^\circ$ . Понятие „основная“ применяется здесь не совсем правильно. Выход натронных квасцов составляет 80—90% теории.

Натронные квасцы образуют крупные бесцветные правильные кристаллы, выветривающиеся в сухом воздухе. При нагревании выше  $40^\circ$  они быстро теряют кристаллизационную воду и становятся мутными; при  $61^\circ$  кристаллы плавятся в кристаллизационной воде, при нагревании до красного каления они теряют всю воду. Водный раствор устойчив только в пределах  $20-30^\circ$ .

## Медь

Раньше было описано получение медного купороса из остатков (препарат № 13).

124. **Получение порошкообразной меди** (А III, V, XI, XII, XIII). Порошкообразную медь можно получить при восстановлении окиси меди током водорода или посредством вытеснения железом, цинком, алюминием и т. д. из растворов солей меди.

а) *Восстановление меди из окиси меди водородом.* Чистую порошкообразную окись меди (или гидрат окиси меди) помещают в фарфоровую лодочку, которую вдвигают в тугоплавкую стеклянную трубку, лежащую в печи для нагревания трубок. Можно также насыпать (не рекомендуется при работе с большими количествами) окись меди в трубку между двумя асбестовыми пробками, но так, чтобы водород через трубку проходил беспрепятственно. После этого наполняют трубку чистым водородом (см. препарат № 1), получаемым действием разбавленной  $H_2SO_4$  на цинк. Нагревают только после того, как будет вытеснен воздух. Реакция  $CuO + H_2 = H_2O + Cu$  начинается уже приблизительно при  $200^\circ$ ; температуру постепенно повышают до красного каления и испытывают газы, выходящие из трубки, на содержание влажности. Если холодный предмет (стеклянная пластинка), внесенный в газ, не покрывается росой, считают реакцию законченной, прекращают нагревание и продолжают пропускать ток водорода до полного охлаждения. Окись меди можно восстанавливать не в трубке, а в тигле Розе, при чем нагревание начинают только после того, как весь воздух будет вытеснен водородом. По окончании реакции охлаждают в токе водорода. Нагревают тигель обыкновенной горелкой Бунзена.

б) *Вытеснение меди из ее солей металлом.* Для этой реакции чаще всего применяют цинк, железо и алюминий.

При вытеснении цинком берут или чистый цинк в виде палочек, или цинковую пыль. Из солей меди предпочтительнее брать не содержащий кислоты концентрированный раствор медного купороса. Раствор медного купороса наливают в чашку, вносят в него палочку цинка и оставляют ее в жидкости, время от времени помешивая ее до обесцвечивания. После обесцвечивания вынимают палочку цинка и споласкивают ее. Жидкость сливают с осадка (из нее может быть выделен цинковый купорос) и кипятят порошок меди с разбавленной серной кислотой, чтобы удалить приставший цинк. Промывают сначала посредством декантации, а потом на фильтре с отсасыванием до полного удаления кислоты. Воду вытесняют спиртом, а спирт эфиром, и сушат между листами фильтровальной бумаги при обыкновенной температуре и во всяком случае не выше  $75^\circ$ . Можно также медь, промытую водой и подсушенную фильтровальной бумагой, сушить в токе водорода при постепенном нагревании до красного каления; при таком способе сушки медь освобождается и от последних следов окисла. Другим способом является восстановление цинковой пылью (тонкий порошок цинка содержит окись цинка). Готовят насыщенный на холоду водный раствор медного купороса и наливают его в чашку. Затем



всыпают понемногу цинковую пыль, лучше всего через тонкое сито, при постоянном помешивании жидкости, чтобы порошок не собирался комками. Вследствие происходящей реакции жидкость нагревается почти до 80°; когда цвет жидкости делается бледно-голубым, прекращают прибавление цинковой пыли, декантируют и тщательно промывают посредством декантации холодной водой. Затем наливают на осадок еще раз воду и прибавляют по каплям соляную кислоту до прекращения выделения водорода (выделяется при взаимодействии соляной кислоты с оставшимся еще цинком). При этом растворяется и присутствующая примесь окиси цинка. Затем снова промывают водой сначала посредством декантации, а потом на фильтре с отсасыванием (до нейтральной реакции фильтрата). Высушивают так, как было уже описано.

При *восстановлении железом* готовят в большой колбе раствор медного купороса, насыщенный при 80°, и прибавляют обезжиренное железо (в виде кусочков или очищенной проволоки) в количестве на 10% больше вычисленного. Железо вносят понемногу при взбалтывании; при этом (особенно если были взяты опилки) происходит сильное разогревание. Если по окончании реакции раствор будет окрашен, следует прибавить еще немного железа. Чистая железная пластинка, опущенная в жидкость, не должна более покрываться медью. Горячую еще жидкость фильтруют, лучше всего через воронку для горячего фильтрования, чтобы избежать выпадения железного купороса. При охлаждении фильтрата выкристаллизовывается железный купорос. Медь, оставшуюся в колбе, споласкивают 100 см<sup>3</sup> кипящей воды и, когда она стечет, медь, попавшую на фильтр, смывают обратно в колбу. Затем приливают к меди разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и нагревают колбу на водяной бане до полного растворения оставшегося железа. После этого промывают сначала посредством декантации, затем на фильтре с отсасыванием до уничтожения кислой реакции. Сушат медь, как было описано выше.

Осадок меди, полученный из раствора ее соли посредством *осаждения алюминиевой проволокой или пластинкой* имеет кристаллическое сложение и металлический блеск. Но по Vigouxiux (Bull. Soc. Chim. 1, 1907, стр. 7), чтобы получить чистую порошкообразную медь, лучше всего работать с хлористой медью (получение см. препарат № 126), взятой в виде кашеобразной массы.

К ней прибавляют алюминий в виде кусков или зерен и часто взбалтывают. Когда реакция кончится, приливают еще воды и наблюдают время от времени цвет отстоявшейся жидкости. Если жидкость бесцветна и прозрачна, удаляют остатки алюминия и промывают посредством декантации. Затем переносят осадок меди в колбу, приливают чистую соляную кислоту и вытесняют воздух водородом. После этого закрывают колбу гидравлическим запором и кипятят на песчаной бане до растворения всего алюминия. Промывают посредством декантации до полного удаления кислоты и переносят медь на фильтр воронки для отсасывания. Промывают спиртом и сушат медь, умеренно нагревая в токе чистого водорода; при этом восстанавливаются следы окиси меди.

**Свойства.** Медь, восстановленная током водорода, окрашена в цвет селитры и содержит следы водорода, которые трудно удалить. Следы водорода удаляют сильным накаливанием в токе азота. Если медь восстанавливали при более низкой температуре, она превращается на воздухе постепенно в шоколаднобурую закись меди. Если же медь была получена при более высокой температуре, она на воздухе не изменяется; во влажном воздухе она тускнеет и при действии сероводорода окрашивается в черный цвет. Осажденная медь окрашена в краснорубый цвет; ее следует сохранять в плотнозакрывающихся сосудах, так как она сравнительно легко окисляется. При нагревании до  $500^{\circ}$  все виды порошкообразной меди превращаются в  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

**125. Закись меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  (А XII; В V, XIII).**

а) *Получение сухим способом.* По Wöhler'у и Liebig'у, умеренно нагревают в закрытом тигле смесь 5 вес. ч. хлористой меди и 3 вес. ч. углекислого натрия. После охлаждения тщательно промывают и получают закись меди в виде красивого, красного, аморфного порошка. Уравнение:  $2\text{CuCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCl} + \text{Cu}_2\text{O} + \text{CO}_2$ . По теории, следует брать на 5 вес. ч.  $\text{CuCl}$   $2\frac{2}{3}$  вес. ч.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; берется же небольшой избыток углекислого натрия. Теоретический выход 3,6 г  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Препарат обыкновенно бывает окрашен в бурокрасный цвет, потому что он содержит следы  $\text{CuO}$ .

б) *Получение мокрым способом.* Растворяют соль окиси меди, восстанавливают ее до закиси и осаждают едким натром. Обыкновенно в качестве восстановителя берут сахар. Этим способом пользуются и для определения содержания сахара в растворе. Раствор медного купороса смешивают с сильно щелочным раствором сегнетовой соли; получается темносиний раствор, который не изменяется при нагревании до кипения. Если к кипящей жидкости прилить раствор сахара, соль окиси меди восстанавливается в соль закиси; при действии же на последнюю присутствующего  $\text{NaOH}$  выпадает закись меди (возможно, в начале выпадает оранжево-желтый гидрат закиси, потом красный). Сегнетова соль есть двойная виннокислая соль калия и натрия  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; в синем (Фелинговом) растворе содержится соль медновинной кислоты, при действии на которую присутствующего едкого натра не выпадает  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , потому что медь имеется не в виде катиона, а в виде аниона. Получение закиси меди мокрым путем надо предпочесть получению сухим путем.

Работать можно, пользуясь одним из следующих указаний. По Mitscherlich'у к раствору 1 вес. ч. медного купороса и 1 вес. ч. сахара прибавляют такое количество едкого натра, чтобы получился прозрачный синий раствор; затем раствор умеренно нагревают. По Böttger'у, растворяют в 12 вес. ч. воды, 1 вес. ч. медного купороса и  $1\frac{1}{2}$  вес. ч. сегнетовой соли, прибавляют 2 вес. ч. тростникового сахара и затем  $1\frac{1}{2}$  вес. ч. едкого натра и оставляют, в начале совершенно прозрачный синий раствор, стоять не меньше одного часа. По Фелингу в 14 вес. ч. воды растворяют 1 вес. ч. медного купороса; затем готовят раствор, содержащий в  $100 \text{ см}^3$  34,6 г сегнетовой соли и 10,3 г едкого натра. При смешивании равных объемов этих растворов получается прозрачный

раствор синего цвета, к которому прибавляют приблизительно равный объем воды и затем такое количество 1%-ного раствора виноградного сахара, чтобы на 1 вес. ч. медного купороса приходилось по меньшей мере 0,12 вес. ч. сахара. Весовые соотношения будут: 1 вес. ч. медного купороса + 5 вес. ч. сегнетовой соли +  $1\frac{1}{2}$  вес. ч. NaOH + 0,12 вес. ч. виноградного сахара. Затем нагревают смесь до кипения и кипятят приблизительно 2 минуты.

Во всех случаях после выпадения осадка в растворе не должно быть меди. Раствор сливают и переносят закись меди на фильтр (фильтровальную бумагу надо выбирать для тонких осадков, т. к. осадок легко проходит через фильтр) и быстро промывают кипящей водой. Сушат осадок на глиняной пластинке в эксикаторе или над серной кислотой в вакууме. Влажный осадок довольно легко окисляется; сухой осадок при обыкновенной температуре не изменяется.

*Закись меди* окрашена в карминовокрасный цвет и тем ярче, чем тоньше порошок, в виде которого она выпадает. Строение закиси меди большей частью микрокристаллическое; при нагревании на воздухе она быстро окисляется.

126. *Хлористая медь*  $\text{CuCl}$  (В V, IX, XIII). Это соединение получают восстановлением медью раствора хлорной меди, или прибавлением поваренной соли и какого-нибудь восстановителя (медь, сернистый газ) к раствору медного купороса, или растворением меди в присутствии кислорода в соляной кислоте; получается хлористая медь. Во всех трех случаях хлористая соль остается в солянокислом растворе и выпадает в виде осадка только при сильном разбавлении.

а) *Хлорная медь + медь*. По уравнению реакции  $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + \text{Cu} = 2\text{CuCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  на 1 вес. ч.  $(\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  надо 0,373 г меди; при этом получается, согласно теории, 1,16 г  $\text{CuCl}$ . Но берут меди приблизительно вдвое больше теоретического. Наиболее сильно реагирует порошкообразная медь, взятая в виде теста.

По Грегеру (Gröger) растворяют 50 г хлорной меди ( $\text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в 120 г воды и прибавляют 240 г соляной кислоты уд. веса 1,175 (34,42%-ная HCl). Раствор помещают в колбу с водяным затвором, препятствующим проникновению воздуха, и вносят 35—40 г меди; если берется листовая медь, ее следует предварительно прокалить. Нагревают на водяной бане или слабо кипятят до обесцвечивания зеленой жидкости. После этого цвет бывает большей частью желтобурый. Прозрачную жидкость (без осадка) выливают в  $2\frac{1}{2}$  л холодной воды и дают осадку осесть. После декантации отсасывают и промывают сначала разбавленной серной кислотой (1 : 20) или водой, подкисленной уксусной кислотой, затем спиртом и наконец эфиром. Сушить можно или на водяной бане, или в вакууме над серной кислотой.

Когда хотят по возможности устранить окисление, следует работать в атмосфере углекислого газа. Во всяком случае, в воде, в которую выливают раствор хлористой меди, не должно быть воздуха (кипячение, насыщение  $\text{CO}_2$ ). Выход 60—70%.

б) *Из медного купороса + поваренная соль*. Готовят концентрированный раствор медного купороса и поваренной соли в отношении 1 : 2 вес. ч. и пропускают сернистый газ до насыщения жид-

кости и одновременно до ее обесцвечивания:  $2 \text{CuSO}_4 + 2 \text{NaCl} + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CuCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ .

После этого выливают в большое количество воды, не содержащей воздуха, промывают хлористую медь сначала раствором сернистой кислоты, а затем ледяной уксусной кислотой (при этом вещество должно быть чисто белого цвета), отжимают и сушат на водяной бане.

Еще лучше способ Denigès. Растворяют в 10 вес. ч. воды 1 вес. ч.  $\text{CuSO}_4$  и 2 вес. ч.  $\text{NaCl}$ , выливают раствор в колбу, прибавляют 1 вес. ч. медных опилок, снабжают колбу гидравлическим затвором и нагревают до полного обесцвечивания:  $\text{CuSO}_4 + 2 \text{NaCl} + \text{Cu} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{CuCl}$ . Бесцветный раствор быстро фильтруют в цилиндр или большую склянку, в которой находится 15—20 вес. ч. воды, не содержащей воздуха, но содержащей 1—2% уксусной кислоты. Воздух должен быть вытеснен из склянки углекислым газом и отсутствовать до тех пор, пока хлористая медь осядет. Дальше с осадком работают, как описано выше. Выход 60—80%.

На 1 г медного купороса, по теории, необходимы 0,47 г поваренной соли + 0,25 г меди; при этом должно получиться 0,79 г хлористой меди. Следовательно, как поваренная соль, так и медь берутся в большом избытке. Присутствие избытка восстановителя понятно само собой. Избыток же поваренной соли берется для уменьшения растворимости хлористой соли в воде.

с) *Способ Вигуру* (Vigouroux. Bull. Soc. Chim. I, 1907, стр. 7). Нагревают медь с соляной кислотой, в присутствии кислорода получается сначала хлорная медь, но при действии избытка присутствующей меди она восстанавливается в соль закиси:  $\text{Cu}_2 + \text{O} + 2 \text{HCl} = \text{Cu}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

В колбу Эрленмейера (высота 20—25 см, диаметр дна 12 см) помещают опилки возможно чистой меди и покрывают на  $\frac{2}{3}$  конц.  $\text{HCl}$ . Медленно нагревают на песчаной бане и приливают ватку к меди по каплям несколько капель азотной кислоты. Постепенно получается густая, почти черная жидкость, которая при охлаждении застывает в кристаллическую массу. Ее разжижают, прибавляя несколько  $\text{cm}^3 \text{HCl}$ . Между тем наполняют водой, не содержащей воздуха, большую колбу на  $\frac{3}{4}$  ее объема. В эту колбу возможно быстро фильтруют темный раствор  $\text{CuCl}$  без доступа воздуха. При охлаждении белая хлористая медь часто кристаллизуется в виде красивых белых тетраэдров. Раствор над осадком не должен быть темным, — самое большее он может быть окрашен в светлозеленый цвет. Через час декантируют и промывают прокипяченной водой, избегая яркого дневного света. Чтобы не происходило окисления воздухом, его вытесняют углекислым газом.

*Свойства.* Белый кристаллический порошок или хорошо образованные тетраэдры с уд. в. 3,677. В воде не растворяется, кипящей водой медленно разлагается. Растворяется в хлористых щелочах, в горячей конц.  $\text{HCl}$ , а также в аммиаке, давая бесцветный раствор. Т. пл. 419—440°; в расплавленном состоянии соль прозрачна, желтоватого, зеленоватого или бурого цвета. Испаряется при 954—1032°; пары белого цвета. Совершенно чистая и сухая

хлористая медь не изменяется при действии воздуха и света. Нечистая и, особенно, влажная соль вследствие окисления быстро окрашивается в зеленый цвет (получается хлорная медь); при действии света происходит разложение и окрашивание в фиолетовый или темносиний цвет.

127. Роданистая медь  $\text{Cu}(\text{CNS})$  (А III, V, IX). По Buchka, в раствор соли окиси меди пропускают  $\text{SO}_2$  до тех пор, пока раствор не будет им сильно пахнуть. Затем прибавляют раствор  $\text{KCNS}$  до прекращения выпадения осадка. Осадок должен быть белым; если он не делается белым даже после долгого стояния, это указывает на то, что сернистого газа недостаточно, и его снова пропускают в раствор.  $2(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) + \text{SO}_2 = \text{Cu}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Cu}_2\text{SO}_4 + 2\text{KCNS} = 2\text{CuCNS} + \text{K}_2\text{SO}_4$ . Белый осадок отфильтровывают, очень тщательно промывают горячей водой и сушат при  $115^\circ$ . Отмыть полностью роданистую соль от сернокислой соли трудно.

Роданистая медь образует белый порошок, который при  $115^\circ$  еще содержит воду; при нагревании в чашке вода удаляется полностью, но вещество легко буреет. Выше  $130^\circ$  оно разлагается. Роданистая медь не растворяется в спирту, немного растворяется в концентрированном растворе роданистого калия, растворяется в эфире.

128. Окись меди  $\text{CuO}$  (А IX; В IV, XII).

а) *Получение сухим способом.* Можно исходить из металлической меди (опилки, обрезки, проволока и т. д.), которую нагревают в трубке для сжигания в токе воздуха или кислорода до получения предварительно вычисленного веса. При нагревании в токе воздуха об окончании реакции узнают по тому признаку, что из трубки начинает выделяться не азот, а воздух, в котором лучина горит. По Стэнфорду (Stanford) в тигле расплавляют эквивалентные количества  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и затем выщелачивают водой. В качестве исходного вещества берут медный купорос, который предварительно обезвоживают (см. работу № 132). Затем тщательно перемешивают  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и нагревают при светлом красном калении до прекращения выделения углекислого газа ( $\text{CuSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CuO} + \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Сплавленное вещество выливают на холодную пластинку, после застыхания разбивают на куски и кипятят с водой. Жидкость сливают и продолжают кипячение и декантацию до тех пор, пока промывная вода не будет больше давать реакцию на присутствие сернокислой соли. Затем фильтруют, промывают на фильтре, сушат и нагревают в фарфоровом тигле при свободном доступе воздуха до темнокрасного каления. Если не имеется большой печи для сплавления, реакцию смесь перерабатывают небольшими количествами, пользуясь или сильной паяльной, или обыкновенной паяльной горелкой. Окись меди растворяют в  $\text{HNO}_3$  и испытывают на содержание сернокислой соли. Выход 70—90%. По Ричардсу (Richards), сначала готовят чистую основную углекислую соль (см. препарат № 134) и затем нагревают ее до слабокрасного каления до тех пор, пока получится чистая окись меди.

б) *Получение мокрым способом.* Осаждают гидрат окиси меди и разлагают его; рекомендуется дополнительное слабое нагревание. Лучше всего осаждают при помешивании горячий раствор соли

окиси меди (хлористую, серноокислую или азотнокислую) вычисленным количеством разбавленного раствора едкого натра. Жидкость должна иметь щелочную реакцию. Продолжают нагревание (кипячение не является необходимым) до почернения осадка, затем дают ему осесть, декантируют и кипятят с водой. Декантацию и кипячение продолжают до тех пор, пока промывная вода не будет иметь щелочной реакции. Затем фильтруют и промывают осадок горячей водой до полного удаления серноокислой соли. Высушивают в сушильном шкафу и нагревают осадок в фарфоровом тигле до слабокрасного каления, до полного удаления воды. Выход 80—95%.

**Свойства.** Бурочерный порошок или почти черные зерна и кусочки. Если прокаливание было слабое, он легко растворяется в разбавленных кислотах; после сильного прокаливания растворяется только в концентрированных кипящих кислотах. Т. пл.  $1064^{\circ}$ , при нагревании до более высокой температуры вещество медленно диссоциирует ( $4\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ ). Легко восстанавливается.

129. Гидрат окиси меди  $\text{CuO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (В IX; С IX, XIII). При прибавлении щелочи к раствору соли окиси меди на холоду выпадает светлосиний осадок гидрата окиси меди  $\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Гидрат окиси меди, начиная с  $85^{\circ}$ , теряет воду и при  $100^{\circ}$  превращается в бурый гидрат окиси  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{CuO}$ . Этот последний при нагревании до  $140^{\circ}$  разлагается на окись меди + вода. Бурый гидрат окиси приготовить легче, чем синий, потому что синий уже на холоду при соприкосновении с раствором щелочи превращается постепенно, а при нагревании со щелочью — быстро, в бурый. Но и в сухом состоянии синий гидрат окиси не изменяется только в совершенно чистом состоянии. Из различных солей меди в качестве исходного вещества для осаждения гидрата окиси рекомендуется брать азотнокислую соль или уксуснокислую, но не серноокислую; азотнокислая и уксуснокислая соли щелочных металлов легче отмываются, чем серноокислая.

а) *Бурый гидрат окиси*  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Получение этого препарата было уже описано в № 128. Горячий раствор соли меди вливают при помешивании в горячий, приблизительно 10%-ный раствор чистого NaOH и нагревают до тех пор, пока осадок не делается равномерно бурым, но не черным (образование  $\text{CuO}$ ). NaOH берется в небольшом избытке (по теории на 100 г медного купороса следует взять 32,05 г NaOH и при этом получается 34,27 г гидрата окиси; на 100 г  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  по теории требуется 42,66 г NaOH и получается 45,62 г гидрата окиси; на 100 г  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  требуется 40,08 г NaOH и получится 42,86 г гидрата окиси). Осадок освобождают от щелочи посредством декантации и кипячения с водой, затем переносят его на фильтр и отмывают от соли, сушат в паровом сушильном шкафу.

$3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$  — аморфный бурый порошок, легко растворимый в разбавленных кислотах. В аммиаке бурый гидрат растворяется труднее, чем синий. Выход 85—95%.

б) *Синий гидрат окиси*  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Называется также „бременная синяя“. Растворяют в воде, доводя объем до 1 л, по 100 г медного купороса, нашатыря и едкого натра. Затем смешивают 4

объема раствора  $\text{CuSO}_4$  с 1 объемом раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и сейчас же прибавляют при помешивании 8 объемов чистого, т. е. не содержащего углекислой соли, раствора щелочи. Дают осадку осесть и затем декантируют. Слитая жидкость окрашена в лазуревосиний цвет, вследствие содержания медноаммиачной соли серной кислоты  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4$ , которая образуется при частичном растворении меди в свободном аммиаке, выделяющемся из нашатыря от действия щелочи. Осадок перемешивают с холодной водой и снова декантируют после короткого отстаивания. Так продолжают поступать до тех пор, пока сливаемая жидкость не будет иметь слабо щелочной реакции. После этого можно дать жидкости несколько раз хорошо отстояться, так как возможность разлагающего действия щелочи устранена. Затем осадок отсасывают и промывают его до полного удаления щелочи и сернокислой соли. Сушат в эксикаторе при обыкновенной температуре. Выход 50—70%. Следует отметить, что применяемое количество щелочи приблизительно в шесть раз больше теоретического. Это необходимо для уменьшения растворимости гидрата окиси в аммиаке.

Большой выход получается при работе по способу Габермана (Habermann) и Эренфельда (Ehrenfeld). 10%-ный раствор  $\text{CuSO}_4$  нагревают до кипения и прибавляют по каплям 5—8%-ный раствор аммиака до тех пор, пока образующийся осадок не окрасится в зеленоватосиний цвет. Жидкость должна быть окрашена в лазуревосиний цвет; по Ванино (Vanino) и Энгерту (Engert) берется приблизительно 130  $\text{см}^3$  8%-ного раствора аммиака (Chem. Ztg. 48, 1924, стр. 141). Осадок представляет собою основную соль, которая в сухом состоянии должна отвечать формуле  $7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Декантируют и до тех пор промывают водой, нагретой не выше 30°, пока в фильтрате не будет больше сернокислой соли. Затем влажный осадок обрабатывают в течение 10 минут приблизительно 200  $\text{см}^3$  10%-ного раствора едкого натра или едкого кали при обыкновенной температуре (во всяком случае не выше 30°). После этого основную соль превращают в гидрат окиси. Жидкость сливают и промывают осадок водой, нагретой до 20—30°. Когда осадок не будет содержать более щелочи и сернокислой соли, его отсасывают и сушат в вакууме над известью или серной кислотой. Выход 90—95%.

Синий гидрат окиси может быть еще получен посредством *осаждения окисью магния*, но выход получается хуже. 10%-ный раствор  $\text{CuSO}_4$  наливают в закрывающуюся склянку и вносят постепенно  $\frac{4}{5}$  вычисленного количества окиси магния (на 100 г  $\text{CuSO}_4$  берут приблизительно 20 г  $\text{MgO}$ ; теоретический выход 49 г  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ). После каждого прибавления взбалтывают до тех пор, пока окись магния войдет в реакцию. Затем дают жидкости отстояться, промывают посредством декантации до удаления сернокислой соли, отсасывают и сушат в эксикаторе. Выход 50—60%.

*Свойства синего гидрата.* Аморфное или кристаллическое вещество с изменяющимся содержанием воды. В сухом состоянии оно более устойчиво, чем во влажном. Уже при действии кипящей воды окраска изменяется в зеленоватую, а при действии сильной щелочи, особенно при нагревании, делается оливково- или буровато-

зеленой. Сухой синий гидрат окиси в чистом состоянии устойчив при нагревании до  $85^{\circ}$ , а затем переходит в оливково-зеленый гидрат окиси  $5\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и выше  $100^{\circ}$  превращается в бурое соединение  $3\text{CuO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .  $0,78$  г  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  растворяются в  $100\text{ см}^3$  31—34%-ного раствора  $\text{NaOH}$ , или в  $100\text{ см}^3$  42—47%-ного раствора  $\text{KOH}$  (Chem. Ztg. 1919, стр. 83).

130. Сернистая медь  $\text{CuS}$  (A VII). Приблизительно 10%-ный раствор соли окиси меди, слабо подкисленный  $\text{HCl}$ , осаждают, пропуская газообразный сероводород до тех пор, пока раствор над осадком не сделается бесцветным. При работе с горячим раствором получается осадок, который хотя фильтруется и легче, но менее чист. То же самое надо сказать и об осаждении желтым сернистым аммонием; надо еще помнить, что  $\text{CuS}$  несколько растворяется в избытке этого реактива с бурым окрашиванием.

Осаждение бывает полным при умеренном нагревании. Осадок отделяют от раствора декантацией и промывают его несколько раз посредством декантации свеженприготовленной сероводородной водой (она должна быть прозрачна), фильтруют и окончательно промывают сероводородной водой. Благодаря содержанию  $\text{H}_2\text{S}$  в воде устраняется возможность окисления сернистой соли, а также возможность перехода в коллоидное состояние; еще лучше действует в этом направлении прибавление к промывной воде капли соляной кислоты. Так как серную кислоту трудно отмыть, следует предпочесть работу с раствором хлорной меди. Осадок может быть высушен при  $100^{\circ}$ .

$\text{CuS}$ , осажденная из холодного раствора, имеет темнобурый цвет, а осажденная из горячего раствора—зеленоватобурый; после высушивания в вакууме сернистая медь принимает темный оливково-зеленый цвет. Во влажном состоянии сернистая медь медленно окисляется в основную серноокислую соль. При нагревании без доступа воздуха до сильного красного каления получается сернистая закись меди:  $2\text{CuS} = \text{S} + \text{Cu}_2\text{S}$ .

### 131. Хлорная медь (A I, III, VIII, XII; B XI).

а) Кристаллическая соль  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Растворяют окись меди или основную углекислую медь в  $\text{HCl}$ ; можно исходить также из медных опилок. По Шмидту (Schmidt) 1 вес. ч. меди обливают 5 вес. ч. 25%-ного раствора  $\text{HCl}$  (уд. в. 1,126) и нагревают. Затем, постепенно, по каплям приливают 2,7 вес. ч. 25%-ный  $\text{HNO}_3$  (уд. в. 1,151) до полного растворения меди. Указанным количествам кислот соответствует  $1,25$  г  $\text{HCl} + 0,675$  г  $\text{HNO}_3$ . По уравнению  $3\text{Cu} + 6\text{HCl} + 2\text{HNO}_3 = 3\text{CuCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$  на 1 г меди следует взять 1,174 г  $\text{HCl} + 0,661$  г  $\text{HNO}_3$ ; получается 2,682 г  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Если раствор не совсем прозрачен, его фильтруют. Фильтрат выпаривают на водяной бане до появления на поверхности жидкости кристаллической корки, после чего оставляют кристаллизоваться. Дают жидкости стечь с кристаллов; если вся масса застыла в кристаллы, ее отжимают. Сырой продукт перекристаллизовывают еще раз, лучше всего из кипящего спирта, прибавляя несколько капель соляной кислоты. Соль, после стекания маточного раствора, быстро высушивают и сохраняют сухой.  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  представляет



призматические кристаллы. Совершенно чистая и сухая  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  светлосинего цвета, в сухом воздухе выветривается. Во влажном воздухе расплывается и окрашивается в зеленый цвет. Хлорная медь растворяется в воде, спирте и эфире, плавится выше  $100^\circ$  в кристаллизационной воде и, начиная со  $100^\circ$ , теряет воду.

б) *Безводная хлорная медь*  $\text{CuCl}_2$ . Безводная соль получается при высушивании кристаллической хлорной меди в сушильном шкафу и последующем нагревании в тигле до прекращения треска. Но лучше соль, содержащую воду, нагревать в токе сухого хлористого водорода при  $140\text{--}150^\circ$  до прекращения уменьшения веса. Затем  $\text{CuCl}_2$  оставляют еще на некоторое время в эксикаторе с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$ , чтобы удержанный ею хлористый водород был связан  $\text{NaOH}$ . Безводная соль представляет собою темно-или желтобурую расплывающуюся массу. Ее следует сохранять в отсутствии влаги.

132. *Сернокислая медь и медный купорос* (А I, VIII; В XI, XII, XIII).

а) *Медный купорос*  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Когда в качестве исходного вещества берут окись меди или углекислую медь, их растворяют в разбавленной серной кислоте. Если же исходным веществом является металлическая медь, ее нагревают с английской серной кислотой. Эту реакцию часто применяют для получения сернистого газа (см. работу № 13). Главная реакция идет по уравнению  $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ ; по теории, на 1 г меди надо 3,086 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; получается 3,228 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Но, одновременно, особенно при низких температурах, происходят и побочные реакции, в результате которых получаются  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{CuS}$ , например:  $\text{SO}_2 + 3\text{Cu} = 2\text{CuO} + \text{CuS}$ . Так как сернистые соли меди трудно и не полностью разлагаются  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , следует прибавлять  $\text{HNO}_3$ . При действии  $\text{HNO}_3$  получается азотнокислая соль, которая, реагируя с избытком серной кислоты, превращается в сернокислую.

Медный купорос получают приблизительно следующим образом. 100 г гранулированной меди обливают 450 г конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (не менее, чем 75%-ной, лучше же более концентрированной) и нагревают колбу до прекращения выделения  $\text{SO}_2$ . Если кислота была очень концентрированная, выпадает белый порошок сернокислой меди; при реакции с более разбавленной кислотой выпадает светлосиний осадок купороса с пониженным содержанием воды. Количество соли, остающейся в растворе, сравнительно невелико, так как в серной кислоте она растворяется мало. Дают охладиться, выливают содержимое колбы в чашку и споласкивают ее 500  $\text{cm}^3$  горячей воды. К горячей жидкости приливают постепенно такое количество конц.  $\text{HNO}_3$  (приблизительно 12 г), чтобы раствор сделался прозрачным, затем фильтруют через складчатый фильтр во вторую чашку. При охлаждении происходит кристаллизация. Кристаллы растворяют в 150  $\text{cm}^3$  воды при нагревании и преципитируют. Преципитат отсасывают, отжимают и сушат при обыкновенной температуре. Выход приблизительно 80% теории. Из маточного раствора получают еще некоторое количество кристаллов.

*Очистка медного купороса*, если таковая является необходимой, сводится к удалению соединений железа. Если железо присутствует в виде солей окиси, раствор медного купороса, насыщенный при

нагревании, вливают в 3 или 4 раза больший объем спирта; медный купорос выпадает в виде тонкого кристаллического порошка (конечно, он содержит небольшое количество воды), соль же железа остается в растворе. Обыкновенно поступают следующим образом. В 16%-ный раствор медного купороса (50 г) вносят основную углекислую медь, не содержащую сернокислой соли, или гидрат окиси меди (1 г), после чего сильно и продолжительно взбалтывают. Происходит реакция замещения железа медью; железо выпадает в виде гидрата окиси и выделяется углекислый газ. Фильтруют, слабо подкисляют фильтрат  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и дают ему кристаллизаться. Целесообразно подействовать окислителем перед прибавлением  $\text{CuCO}_3$  или  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , чтобы перевести соль закиси железа в соль окиси (кипячение с  $\text{HNO}_3$  или прибавление перекиси водорода и т. д.). Но этим способом нельзя удалить полностью следы железа.

*Испытание на чистоту* сводится, главным образом, к открытию железа; пробу раствора кипятят с азотной кислотой, чтобы перевести  $\text{Fe}^{++}$  в  $\text{Fe}^{+++}$ , и затем пересыщают  $\text{NH}_4\text{OH}$ ; не должно получаться и следов осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Или осаждают медь сероводородом и исследуют фильтрат от  $\text{CuS}$ , как в качественном анализе. Наконец, следует еще осадить раствор медного купороса едким натром; фильтрат не должен давать с сернистым аммонием ни окрашивания, ни осадка ( $\text{Sn}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}$  и т. д.).

*Свойства.* Плазуревосиние триклинические кристаллы, медленно выветривающиеся с поверхности в сухом воздухе. При  $100^\circ$  получается тетра-, при  $105^\circ$ —три- и при  $117^\circ$ —моногидрат, которые окрашены в более светлый синий цвет. При нагревании до  $220^\circ$  получается безводный медный купорос. При продолжительном кипячении водного раствора постепенно происходит гидролиз, и выпадает основная сернокислая соль.

б) *Сернокислая медь*  $\text{CuSO}_4$  (безводный медный купорос). Полученный преципитат медного купороса постепенно нагревают в плоской чашке на песчаной бане повышая температуру при постоянном помешивании до  $220^\circ$ . Получается белое вещество, которое растирают еще горячим и помещают в горячую баночку. Если вещество получается серого цвета, это указывает на то, что оно превратилось в основную соль, что происходит уже при  $230^\circ$ . При  $653^\circ$  разложение на  $\text{CuO} + \text{SO}_3$  делается более заметным и при  $720^\circ$  оно происходит быстро. Когда хотят произвести обезвоживание более быстро, следует работать в разреженном пространстве, и в этом случае можно нагревать до  $250^\circ$ .

Сернокислая медь представляет собою белый кристаллический, очень гигроскопичный порошок; он притягивает воду и окрашивается в синий цвет. На этом свойстве основано применение его в качестве гигроскопического вещества, например, для обезвоживания спирта.

133. *Сернокислая аммиачномедная соль*  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (В XIII). Чтобы получить это комплексное соединение, медный купорос растворяют в аммиаке, наливают сверху спирт и оставляют хорошо закрытый раствор стоять в течение нескольких дней или недель в холодном месте. Медный купорос растворяют в 9—10%-ном

растворе  $\text{NH}_3$  (60 г  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в 200  $\text{см}^3$  раствора аммиака уд. в. 0,962; 9,35%). В цилиндр наливают приблизительно равный объем абсолютного спирта; затем, вливают очень осторожно, при помощи воронки с длинной трубкой, слой воды высотой в 2 или 3 см, а под него этим же способом аммиачный раствор медного купороса (300  $\text{см}^3$  спирта, 40  $\text{см}^3$  воды). Постепенно образуются крупные темносиние кристаллы. Если налить спирт непосредственно на раствор медной соли, обыкновенно сейчас же происходит выпадение мелких кристаллов.

Кристаллы должны быть тщательно высушены; сохранять их следует в плотно закрывающейся баночке. Они представляют ромбические призмы, которые при нагревании до  $120^\circ$  теряют  $\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$ , а при  $260^\circ$  весь остальной аммиак; при хранении на воздухе они разлагаются. Выход 80—90%.

134. Основная углекислая медь  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 = 2\text{CuO} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , называется также горной зеленью (В VIII, IX). При осаждении раствора соли меди раствором углекислого натрия или калия выпадает осадок основной углекислой соли меди. Эта соль будет иметь тем более основной характер, чем больше было прибавлено углекислой соли, и чем выше была температура, при которой производилось осаждение. Цвет соли изменяется в пределах от светлосинего  $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (получается с трудом) до темнозеленого. Горная зелень должна быть светло-малахитовозеленой. При продолжительном кипячении осадка с водой, особенно содержащей углекислую щелочь, он превращается постепенно в бурый гидрат окиси.

Для приготовления этого препарата медный купорос не так пригоден, как азотнокислая медь и в особенности уксуснокислая. Вместо соды лучше брать поташ; по Розе (Rose) при действии горячего раствора соды сейчас же выпадает черный осадок. Лучше при осаждении брать избыток раствора соли меди.

100 г  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  эквивалентны 225,82 г медного купороса, 113,71 г уксусной кислоты, 47,93 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 62,49 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

а) *Способ Грегера* (Gröger). Смешивают на холоду 100  $\text{см}^3$  0,1 н. раствора медного купороса (12,49 г купороса на 1 л) и 100  $\text{см}^3$  0,1 н. раствора соды (5,3 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  на 1 л). Это будет приблизительно вдвое большее количество соды, чем следует по теории для осаждения. Сейчас же после того как будут смешаны растворы, фильтруют, осадок промывают теплой водой и отсасывают. Затем осадок оставляют на 24 часа в закрытом сосуде во влажном состоянии, при чем он должен сделаться зернистым; после этого осадок сушат. Работать следует быстро, чтобы избыток щелочи не действовал разлагающе на углекислую соль.

б) *Способ Рейнольдса* (Reynolds). Растворяют медный купорос, осаждают его при нагревании  $\text{NaOH}$ , декантируют и промывают несколько раз посредством декантации горячей водой до удаления большей части щелочи. После этого растворяют осадок в уксусной кислоте, выпаривают раствор досуха и растворяют в воде. Этот раствор (он должен быть разбавленным) вливают при помешивании в раствор поташа, который содержит  $\frac{4}{5}$  эквивалентного количества  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , и нагревают до  $100^\circ$ . Осадок промывают горячей водой сна-

чала посредством декантации, затем с отсасыванием и сушат в сушильном шкафу.

**Свойства.** Малахитовозеленый порошок, при нагревании до  $150^{\circ}$  не изменяется, если не содержит щелочи; при  $220^{\circ}$  разлагается. При действии сероводорода чернеет.

Надо заметить, что горную зелень в торговле называют еще земляной зеленью, брауншвейгской зеленью, масляной зеленью и т. д., но эти же названия дают и другим зеленым медным краскам (Rose, Die Mineralfarben, 1916, стр. 133, 137).

**135. Зелень Шееле** (мышьяковистокислая медь); Rose, Mineral-farben, стр. 139 (В IX). Состав этого соединения еще не установлен точно. Предложены формулы:  $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_5$  (пиромышьяковистая медь),  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (средняя мышьяковистокислая медь) и  $\text{CuHAsO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (кислая мышьяковистокислая медь). Так как при приготовлении краски разными способами работают с большим избытком щелочного вещества, образование кислой соли очень мало вероятно. Анализы осадков, полученных по первоначальному способу (Sheele, 1778), приводят к формуле  $3\text{Cu} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 = \text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$ ; содержание воды, в зависимости от способа работы, различно (см. Bornemann, Ztschr. f. anorg. Chem., 124, 1922, стр. 227). Препараты, полученные другими способами, обыкновенно содержат больше меди и, следовательно, соответствуют основным мышьяковистокислым солям. Цвет должен быть светлозеленый, иногда бывает синезеленым и делается менее ярким, если было взято много щелочи. Почти всегда вещество содержит еще серноокислую соль, в фильтрате всегда находится мышьяковистокислая соль и, если было взято недостаточно щелочи, то и соль меди. Иногда краска содержит примесь и углекислой соли. Возможно, что концентрация растворов и температура влияют на состав препарата.

**а) Способ Шееле (Scheele).** Растворяют при нагревании 29,1 г поташа и 10 г мышьяковистого ангидрида в 146 г воды; выделение углекислого газа едва заметно. Затем растворяют при нагревании в 437 г воды 29,1 г медного купороса, не содержащего железа. Горячий раствор мышьяковистой соли вливают в горячий раствор медного купороса. Сначала выпадает плотный сине-зеленый осадок; при помешивании происходит внезапно вспенивание, и осадок делается светлозеленым. Возможно, что сначала образуется основная углекислая медь, которая затем превращается в мышьяковистокислую соль. Молекулярные соотношения:  $2,31 (\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) + 4,17 \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{As}_2\text{O}_3$ . Осадок оседает очень медленно и не полностью. Декантируют, сейчас же отсасывают и промывают горячей водой до тех пор, пока в фильтрате больше не будет серноокислой меди. Затем препарат сушат при  $100-110^{\circ}$ . Выход 17 г.

**б) Соотношение:**  $\text{As}_2\text{O}_3 : 3\text{Na}_2\text{CO}_3 : 3(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ . Применение соды вместо поташа рекомендуется по той причине, что серноокислый натрий, благодаря большей своей растворимости, легче отмывается, чем серноокислый калий. В  $150 \text{ см}^3$  воды растворяют 10 г трехокси мышьяка и 16,07 г кальцинированной соды; затем также в  $150 \text{ см}^3$  воды растворяют 37,85 г медного купороса, не содержащего железа. Горячие растворы сливают вместе. В остальном

поступают, как и в способе а). В фильтрате находится приблизительно 2,8 г  $As_2O_3$ . Выход 21 г.

При способах а) и б) количества трехокиси мышьяка и углекислой щелочи даны такие, что могут получиться  $Na_3AsO_3$  или  $K_3AsO_3$ . Если взять углекислую соль в количестве, соответствующем образованию  $NaAsO_2$ , то хотя краска и получается особенно яркой, но выход бывает очень плохой, потому что большое количество медной соли переходит в фильтрат; много теряется и трехокиси мышьяка.

*Свойства.* Светлозеленый порошок; хорошо промытый, он не изменяется при действии горячей воды и при нагревании в сухом состоянии до  $150^\circ$ . При нагревании до красного каления краска постепенно делается бурой. Выпадает окись меди или получаюгся мышьяковистая и мышьяковокислая медь:  $4Cu_2(AsO_3)_2 = 3Cu(AsO_4)_2 + As_2Cu_2$ . Зеленъ Шееле легко растворяется в кислотах и аммиаке.

## Серебра

136. Получение чистого серебра (В V, IX, XI, XII). Продажное серебро обыкновенно содержит медь (особенно много содержит ее монетное серебро, 10%); кроме того, оно содержит следы золота и платины и небольшое количество неблагородных металлов. Лучшее всего его очищать по способу Стаса (Stas). Отвешенное количество серебра растворяют при кипячении в разбавленной чистой (не содержащей хлора)  $HNO_3$ . Если присутствовало золото, оно не растворяется. Фильтруют и выпаривают фильтрат до суха. Остаток сплавляют и затем нагревают до тех пор, пока он не начнет чернеть: азотнокислая медь разлагается с выделением окислов азота и образованием черной окиси меди. Но это разложение должно только начаться; если его довести до конца, произойдет большая потеря серебра. Присутствовавшая азотнокислая платина разлагается полностью. Осадок растворяют в избытке разбавленного раствора  $NH_3$ . После стояния в продолжении 48 часов фильтруют. Если имелась медь, фильтрат окрашен в голубой цвет. Его разбавляют так сильно, чтобы он содержал не более 2% серебра. Затем прибавляют приблизительно 40%-ный аммиачный раствор сернистокислого аммония или кислого сернистокислого натрия и в таком количестве, чтобы проба смеси при кипячении совершенно обесцветилась. Смесь оставляют в покое в герметично закрывающейся склянке на 48 часов. Приблизительно треть серебра выпадает в виде кристаллического осадка. Жидкость сливают и нагревают до  $60-70^\circ$ , при чем  $CuO$  восстанавливается в  $Cu_2O$ ; раствор, следовательно, обесцвечивается (аммиачный раствор соли закиси меди бесцветен), и остаток серебра выпадает:  $2Cu(NO_3)_2 + SO_2 + 3H_2O = Cu_2O + H_2SO_4 + 4HNO_3$ ;  $AgNO_3 + Cu_2O = 2CuO + NO_2 + Ag$  и  $AgNO_3 + H_2O + SO_2 = NO_2 + Ag + H_2SO_4$ . Оба осадка серебра отделяют возможно полнее механическим способом от покрывающей их жидкости и затем промывают раствором аммиака посредством декантации. Серебро обливают концентрированным раствором аммиака и оставляют стоять несколько дней (лучше всего

в умеренно теплом месте), чтобы растворилась вся медь. В заключение фильтруют, промывают водой, сушат на водяной бане и снова взвешивают. Полученный этим способом металл представляет собою серебристо-серую массу, частично в виде кристаллов. Если надо приготовить сплавленное серебро, работают в фарфоровом тигле, не покрытом глазурью и сплавляют с 5% кальцинированной буры и 0,5% натронной селитры. Металл получают в виде зерен, выливая его в воду, и тщательно промывают водой. Т. пл. серебра 961—962°.

*Испытание на чистоту* производят по трем направлениям: 1) металл при действии разбавленной  $\text{HNO}_3$  должен давать чистый и бесцветный раствор; 2) при разбавлении раствор не должен делаться мутным (Sb, Bi); 3) фильтрат, полученный после осаждения серебра  $\text{HCl}$ , при выпаривании не должен давать остатка. Если таковой получается, он обусловлен азотнокислыми солями других тяжелых металлов.

**137. Обработка серебряных остатков** (А IX, XI; В V, С XII). В лаборатории многие аналитические определения производятся посредством осаждения азотнокислым серебром: например, определение галоидоводородных кислот, фосфорной кислоты, мышьяковистой и мышьяковой, хромовой и т. д. Все осадки и растворы, содержащие серебро, собирают, как „серебряные остатки“, и время от времени перерабатывают следующим образом.

Серебряные остатки, не фильтруя их предварительно, выпаривают. Получающийся осадок обливают соляной кислотой, прибавляют несколько грамм хлорноватокислого калия и кипятят до исчезновения запаха хлора. При этом все серебро превращается в хлористую соль; в хлористые соли при действии выделяющегося хлора переходят и присутствовавшие бромистая и иодистая соли. Осадку дают осесть, сливают жидкость и промывают осадок водой посредством декантации. Затем к влажному осадку прибавляют кусочки цинка или цинковую пыль, обливают водой, к которой прибавлено несколько капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или  $\text{HCl}$ , и оставляют стоять 12 часов. Серебро восстанавливается цинком. Удаляют механически кусочки цинка, не вступившего в реакцию, и затем нагревают осадок с разбавленной  $\text{HCl}$  или  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , до полного растворения цинка. После этого окончательно промывают серое или черноватое порошкообразное серебро горячей водой и затем растворяют в разбавленной  $\text{HNO}_3$  при нагревании. Отфильтровывают нерастворившийся осадок и осаждают серебро  $\text{HCl}$  (но не раствором поваренной соли). Присутствующие посторонние металлы, которые также восстановились цинком (например, медь), не выпадают; осадок состоит, если он был получен из достаточно разбавленного и горячего раствора, только из хлористого серебра (из сильно концентрированного холодного раствора может выпасть и хлористый свинец). Его отфильтровывают, очень тщательно промывают горячей водой и, если нужно, сушат. Восстановление серебра можно вести сухим способом или в растворе.

а) *Восстановление серебра из хлористого серебра сухим способом.* 1 вес. часть сухого  $\text{AgCl}$  смешивают в ступке с  $\frac{1}{2}$  вес. ч. кальцинированной соды и  $\frac{1}{6}$  вес. ч. калийной селитры. Смесь

помещают на уголь и сплавляют на паяльной горелке, при чем происходит восстановление:  $2\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + 2\text{NaCl} + \text{O} + \text{Ag}_2$ . Селитра способствует сплавлению и окисляет неблагородные металлы, окислы которых образуют затем с избытком присутствующей соды шлак. Уголь для этой цели лучше всего подготовить следующим образом: берут кусок обугленного ствола дерева, раскалывают его вдоль на две половины и в середине каждой половины делают глубокую ямку, из которой отводят к концу куска менее глубокий жолобок. В ямку помещают реакционную смесь, складывают обе половины и связывают их проволокой. При таком положении от конца куска к ямке идет открытая трубка, и через эту трубку направляют пламя горелки таким образом, чтобы его острое касалось вещества, лежащего в ямке. Когда сплавление будет окончено, осторожно снимают проволоку, поднимают верхнюю половину угля и выливают серебро в холодную воду, чтобы получить его в виде зерен. Наконец, серебро кипятят еще некоторое время с водой, чтобы удалить приставшие частички шлака.

В случае больших количеств реакционной смеси можно работать не на угле, но в гессевском тигле. Тигель помещают в газовую печь Рёсслера (Rössler), или в угольную печь и накачивают его. Затем всыпают понемногу смесь. Когда будет внесено все вещество, закрывают тигель крышкой (предварительно нагретой) и нагревают особенно сильно, чтобы произошло сплавление серебра. В этом случае зерненное серебро получается не так хорошо, потому что образуется большое количество шлака (на угле большая часть всасывается в пористое дно). Быстро дают охладиться, разбивают тигель и кипятят королек с водой, к которой прибавлено немного серной кислоты.

б) *Восстановление серебра из хлористого серебра мокрым способом.* Растирают чистое хлористое серебро (оно в данном случае, конечно, может и не быть сухим) с водой, приливают раствора едкого натра и нагревают до кипения, после чего прибавляют постепенно при помешивании небольшие куски виноградного сахара. Время от времени отфильтровывают пробу, и серебро, оставшееся на фильтре, хорошо промывают. Если при нагревании серебра с разбавленной чистой (не содержащей хлора)  $\text{HNO}_3$  получается совершенно прозрачный раствор, это указывает на окончание реакции. Но раствор должен еще быть щелочным; избытка виноградного сахара следует избегать. В заключение отфильтровывают все выделившееся серебро, отмывают его от щелочи и сушат при  $100^\circ$ . Серебро образует серый рыхлый порошок. По Vanino, в качестве восстановителя можно применять раствор формальдегида  $\text{HCHO}$ , например, продажный формалин. Нагревают на водяной бане, восстановитель берут в избытке. Серебро образует в этом случае рыхлый черный порошок.

с) *Приготовление так называемого молекулярного серебра.* Работают с серебряными остатками, как выше указано, получают чистое  $\text{AgCl}$ , вносят его еще влажным в кипящий  $\text{NaOH}$  и прибавляют время от времени небольшими количествами концентрированный раствор виноградного сахара. Дальше работают, как указано в способе б); серебро после декантации и промывания водой сле-

дует еще повторно обработать концентрированным раствором  $\text{NH}_3$  и тщательно промыть водой. Сушить лучше всего на водяной бане. Серый порошок. *Испытание серебра на чистоту* делают как указано в работе № 136.

138. Азотнокислое серебро  $\text{AgNO}_3$  (A I, XI; B XII). Чистое серебро растворяют в колбе в возможно небольшом количестве  $\text{HNO}_3$ ; кислота должна быть чистая и разбавленная и не должна содержать хлор. Полученный раствор должен быть совершенно бесцветным и прозрачным. Его выливают в чашку и выпаривают досуха. Остаток нагревают осторожно в чашке на голом огне до равномерного его сплавления, после чего расплавленное вещество выливают в формы в виде палочек или просто дают ему застыть. Когда хотят получить кристаллы, растворяют осадок в возможно малом количестве воды и дают раствору испаряться, выпадают красивые кристаллы ромбической системы, образующие бесцветные таблицы. Азотнокислое серебро  $\text{AgNO}_3$  плавится при  $224^\circ$ . Совершенно чистое  $\text{AgNO}_3$  устойчиво по отношению к действию света, но легко восстанавливается; это восстановление легко идет даже при попадании в него органических частиц пыли, вызывающих его почернение. Азотнокислое серебро должно растворяться в 0,6 вес. ч. воды, давая бесцветный и прозрачный раствор нейтральной реакции. При пересыщении раствора раствором аммиака не должно появляться никакого окрашивания и мути. Если из раствора осадить все серебро соляной кислотой, фильтрат не должен давать при выпаривании никакого остатка.

## Цинк

Раньше описан был фосфорноокислый цинк (работа № 51).

139. Очистка цинка (C IV, VI, XI, XII, XIII). Технический цинк может содержать серу, фосфор, мышьяк, углерод, свинец, железо, сурьму, кадмий и т. д. Если хотят очистить его только от мышьяка, работают по способу L'Hôte (Compt. Rend. 98, 1884, стр. 1491). В расплавленный цинк вносят кусочки безводного  $\text{MgCl}_2$  и прижимают ко дну. Образующийся треххлористый мышьяк испаряется (осторожно; пары ядовиты!):  $2\text{As} + 3\text{MgCl}_2 = 2\text{AsCl}_3 + 3\text{Mg}$ . Магний сплавляется с цинком, что при получении водорода, не содержащего мышьяка, является только полезным. На 1 кг цинка необходимо приблизительно 15 кг  $\text{MgCl}_2$ .

Для удаления серы, фосфора, посторонних металлов и т. д., применяют способ Leşcoeux'a (Compt. Rend. 116, 1893, стр. 58). Сплавляют цинк с селитрой, при этом сера окисляется в  $\text{SO}_2$ , железо в  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , свинец в  $\text{PbO}$ . Образующиеся газы и пары улетучиваются, нелетучие окислы образуют с остатком от разложения селитры шлак (главным образом  $\text{KNO}_2$ ), который плавает над жидким цинком и может быть отделен.

В обоих случаях, конечно, происходит потеря цинка, вследствие образования  $\text{ZnCl}_2$  или  $\text{ZnO}$ . Цинк плавится при  $419^\circ$  и кипит при  $931^\circ$  (Ruff, Chem. Ztg. 1924, стр. 466). Для получения возможно более чистого цинка можно соединить оба способа и работать



следующим образом. 500 г цинка расплавляют в шамотовом тигле, после чего вносят постепенно 5 г сухого нашатыря. При этом As, Sb, ZnO и т. д. превращаются в летучие хлористые соединения, 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 нагревают сильнее и прибавляют постепенно 10 г сухой калийной селитры. Сера, фосфор, посторонние металлы окисляются; продукты окисления частично улетучиваются, частично же образуют шлак. Затем прибавляют еще 5 г нашатыря, чтобы превратить в хлористую соль некоторое количество образовавшейся окиси цинка. Выжидают, пока плавающий шлак достаточно остынет, отделяют его и выливают цинк в ведро сводой, где металл застывает в виде зерен. Дают стечь с них воде, высушивают и взвешивают. Берут сухую калийную селитру в количестве, равном  $\frac{1}{4}$  веса цинка, насыпают слой ее в шамотовой тигель, затем насыпают смесь цинка и селитры и, наконец, сверху остаток селитры. Сильно нагревают до тех пор, пока вещество расплавится и произойдет эвергичная реакция горения. Когда горение прекратится, реакцию можно считать оконченной; остаток посторонних металлов (например, Fe, Pb, Sn) окислен, и образовал шлак. Снова дают шлаку застыть, отделяют его и получают цинк в виде зерен, сушат и затем помещают в тигель, в котором заранее была расплавлена кальцинированная бора. Бора растворяет частички окислов, представшие к поверхности металлов, и обеспечивает равномерное сплавление цинка. Выход цинка при этом способе равняется, вообще говоря, приблизительно 50%, потому что получается много ZnO.

*Испытание на чистоту.* На мышьяк делают пробу в аппарате Марша, но можно ограничиться более простым способом. В пробирку помещают пробу цинка и приливают разбавленную HCl (равные части воды и конц. HCl), после чего быстро вводят в отверстие вертикально стоящей пробирки фильтр, на который снизу прилита была капля концентрированного раствора  $\text{AgNO}_3$  (1:1). Выделяющийся мышьяковистый водород  $\text{AsH}_3$  окрашивает смоченный фильтр в желтый цвет, вследствие образования  $\text{Ag}_3\text{As}(\text{NO}_3)_3$ . Если смочить желтое пятно водой, оно чернеет вследствие выделения серебра:  $2\text{Ag}_3\text{As}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 12\text{Ag} + \text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HNO}_3$ . Затем помещают 10 г цинка в колбочку, приливают 60 см<sup>3</sup> воды и 15 см<sup>3</sup> чистой конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и закрывают колбу пробкой со вставленной в нее стеклянной трубкой и каучуковым запором. Образующиеся газы свободно выходят наружу, воздух же пройти внутрь колбы не может. По окончании выделения водорода не должно оставаться черных хлопьев (свинца). Прозрачный раствор цинка должен ясно окрашиваться в красный цвет от прибавления 1—2 капель 1 н. раствора  $\text{KMnO}_4$ . Если этого не происходит, в растворе присутствуют соли закиси железа. Прозрачный раствор цинка при действии избытка  $\text{NH}_3$  не должен окрашиваться (в синий цвет от присутствия меди) или делаться мутным (присутствие олова, свинца и т. д.); он должен оставаться бесцветным и прозрачным.

140. Окись и гидрат окиси цинка (A IV, IX; B XII, XIII).

а) *Получение ZnO посредством разложения основной углекислой соли.* Готовят прозрачный раствор из 1 вес. ч. кристаллической соды в 100 вес. ч. воды и затем раствор 10 вес. ч. цинкового купо-

роса  $\text{ZnSO}_4$  в 40 вес. ч. воды. Нагревают раствор соды до кипения и вносят в него постепенно при кипячении раствор  $\text{ZnSO}_4$ . Когда сливание растворов будет окончено, убеждаются в том, что жидкость имеет щелочную реакцию. Если реакция не щелочная, приливают еще раствора соды. После выпадения осадка, промывают основную углекислую соль цинка водой до исчезновения реакции на серную кислоту, отжимают осадок, сушат его и нагревают в тонкой фарфоровой чашке так сильно и так долго, пока при действии на пробу разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  не прекратится выделение  $\text{CO}_2$ . Из 100 г  $\text{ZnSO}_4$  получается приблизительно 28 г  $\text{ZnO}$ . По Schindler'y, еще более чистую окись получают, осаждая чистый  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  углекислым аммонием и прокаливая промытый осадок.

б) *Получение окиси цинка посредством гидролиза азотнокислого цинка*; способ Mylius'a и Fromm'a. В нагретую до кипения воду вливают аммиачный раствор  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ , содержащий приблизительно 10% цинка. Количество воды должно быть приблизительно в 8—10 раз больше раствора соли цинка; раствор соли вливают по каплям из капельной воронки. Воду все время нагревают, пропуская через нее ток пара. Реакция происходит по уравнению:  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2](\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{Zn}(\text{OH})_2$ . Плотный желтоватый осадок отфильтровывают и промывают. Прокаливая его до тех пор, пока он при остывании не будет белым, получают  $\text{ZnO}$ .

с) *Окись цинка из осажженного гидрата окиси цинка*. По способу Deferre'a, 125 г цинка растворяют в 500 г 28%-ной  $\text{HCl}$ , прибавляют приблизительно 8 г конц.  $\text{HNO}_3$  и кипятят, чтобы окислить соль закиси железа. Затем выпаривают досуха, растворяют остаток в воде, прибавляют приблизительно 10 г осажженного  $\text{CaCO}_3$  и оставляют на 24 часа. Железо выпадает в виде гидрата окиси. Фильтруют и осторожно прибавляют к фильтрату разбавленный  $\text{NH}_3$  до тех пор, пока при прибавлении капли  $\text{NH}_3$  не будет более выпадать осадок. Снова фильтруют и промывают гидрат окиси цинка. Сушат его при нагревании, но без доступа углекислого газа воздуха, чтобы частично не получилась углекислая соль. При нагревании до красного каления гидрат окиси превращается в окись.

Можно также осадить раствор  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  едким кали, взятым в количестве недостаточном для полного осаждения. Избыток щелочи может растворять  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , превращая его в  $\text{K}_2\text{ZnO}_2$ . Промывают, сушат и прокашивают, как указано в способе с), но промывание происходит труднее.

*Окись цинка* белого цвета, при нагревании желтого. При повторном или слишком сильном нагревании, она желтоватого цвета. *Гидрат окиси цинка*—белый рыхлый порошок; часто содержит  $\text{H}_2\text{O}$  более, чем это соответствует формуле.

*Испытание на чистоту*. Пробу на мышьяк производят, обливая 1 г  $\text{ZnO}$  3  $\text{см}^3$  раствора хлористого олова; жидкость и через час не должна окрашиваться в темный цвет, обусловливаемый выделяющимся мышьяком. Водная вытяжка 2 г окиси цинка в 20  $\text{см}^3$  воды не должна давать реакцию ни на сернокислую, ни на хлористую соль. 1 г  $\text{ZnO}$  должен растворяться в 10  $\text{см}^3$  разбавленной  $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$  без выделения  $\text{CO}_2$ . При пересыщении аммиаком раствор должен оставаться прозрачным и не должен давать реакцию

ни со щавелевокислым аммонием, ни с фосфорнокислым натрием, ни с сероводородом ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ , тяжелые металлы). Испытание гидрата окиси делается точно так же.

141. Получение сернистого цинка мокрым способом (В VII). Сначала готовят чистую соль цинка.  $\text{H}_2\text{S}$  осаждает из нейтрального раствора соли цинка  $\text{ZnS}$ , но вследствие выделения при реакции кислоты, осаждение бывает неполным.  $\text{ZnS}$  не растворяется в уксусной кислоте; поэтому или следует исходить из уксуснокислого цинка, или прибавлять к соли цинка эквивалентное количество уксуснокислого натрия; например:  $\text{ZnSO}_4 + 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{S} = \text{ZnS} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$ . Осадок белого цвета. Ему дают хорошо отстояться, сливают прозрачный раствор, переносят  $\text{ZnS}$  на фильтр и промывают раствором  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  до тех пор, пока фильтрат не будет более давать реакции на кислоту, цинковая соль которой была взята. После этого сушат в паровом сушильном шкафу.

Не рекомендуется осаждать раствор соли цинка желтым сернистым аммонием, потому что  $\text{ZnS}$  легко переходит при этом в коллоидное состояние и, следовательно, не может быть отфильтрован. По Treadwell'у, следует работать с бесцветным сернистым аммонием. Если раствор имеет кислую реакцию, к нему прибавляют предварительно раствор соды до получения постоянной муты. Муть можно устранить, прибавив должное количество аммиака. На каждые  $100 \text{ см}^3$  раствора прибавляют  $5 \text{ г}$   $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и осаждают небольшим избытком свежеприготовленного бесцветного сернистого аммония. Колбу, в которой ведут реакцию, наполняют доверху прокипяченной водой, закрывают пробкой и оставляют спокойно стоять 24 часа. Затем сливают отстоявшийся раствор, приливают к осадку раствор  $5 \text{ г}$   $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  в  $100 \text{ см}^3$  воды, к которому предварительно прибавлено было  $2 \text{ см}^3$  бесцветного сернистого аммония, взбалтывают и дают отстояться. Эту операцию повторяют еще три раза. Затем переносят осадок на фильтр, промывают и сушат. Осажденный и высушенный  $\text{ZnS}$  представляет собою белый порошок, содержащий некоторое количество воды; свежесажженный он имеет формулу  $\text{ZnS} \cdot (\frac{2}{3} - 1)\text{H}_2\text{O}$ . Желтоватая окраска сернистой соли обуславливается присутствием примесей.

142. Безводный хлористый цинк  $\text{ZnCl}_2$  (А I, III, XII; С II, VI). Чистый цинк нагревают в токе хлора или готовят из цинка безводную двойную соль  $3\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{ZnCl}_2$ , при разложении которой нагреванием получается  $\text{ZnCl}_2$ . Безводный хлористый цинк плавится при  $250-300^\circ$  и возгоняется при красном калении (при  $730^\circ$ ).

а) Из  $\text{Zn} + \text{Cl}_2$ . Цинк насыпают в фарфоровую лодочку, которую вставляют в тугоплавкую стеклянную трубку. Трубку помещают в печь для нагревания трубок. Один конец трубки соединяют с прибором для выделения хлора и пропускают сильный ток совершенно сухого хлора. Другой конец трубки соединяют с баночкой для сохранения препарата, которую хорошо охлаждают; от баночки идет отводная трубочка в вытяжной шкаф. После того, как прибор будет наполнен хлором, начинают нагревание трубки. Когда трубка будет нагрета до красного каления, происходит реакция образования  $\text{ZnCl}_2$ , сопровождаемая раскаливанием цинка. При достаточно

сильном нагревании  $\text{ZnCl}_2$  возгоняется в присоединенный приемник. Когда реакция будет окончена, прекращают нагревание, вытесняют хлор сухим воздухом, отделяют от прибора приемник и сейчас же его закрывают.

б) *Из двойной хлористой соли аммония-цинка. Способ Бакстера и Ламба (Бахтер и Ламб).* Чистый цинк растворяют в соляной кислоте. Раствор выпаривают до сиропообразной консистенции. Затем прибавляют на каждый грамм цинка 2,46 г нашатыря в виде теплого насыщенного раствора и концентрируют смесь на паровой бане до насыщения. При медленном охлаждении кристаллизуется  $(\text{NH}_4)_2\text{ZnCl}_6$  в виде красивых ромбических кристаллов, не изменяющихся на воздухе. Кристаллы отжимают и сушат при  $100^\circ$ , после чего растирают в тонкий порошок и оставляют порошок на несколько дней в эксикаторе сначала над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , а затем над  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Вещество должно быть совершенно сухим.

Порошок насыпают в несколько лодочек, которые вдвигают в тугоплавкую стеклянную трубку. В трубку пропускают совершенно сухой хлористый водород и, когда воздух будет вытеснен, осторожно нагревают трубку. Только приблизительно через час постепенно усиливают нагревание.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  улетучивается,  $\text{ZnCl}_2$  остается в виде порошка, если вещество нагревать не выше  $200^\circ$ . Если же нагревать до  $300^\circ$ ,  $\text{ZnCl}_2$  плавится и застывает при охлаждении в прозрачное фарфоровидное вещество. При нагревании до красного каления хлористый цинк медленно возгоняется в виде белых игл. Когда хотят получить возгонянный хлористый цинк, трубку соединяют, как и в способе а), с приемником.

Хлористый цинк в высшей степени гигроскопичен, легко расплывается. По этой причине следует по возможности избегать соприкосновения его с влажным воздухом. Если хлористый цинк окрашен в серый цвет, это указывает на присутствие обуглившегося органического вещества. При возгонке на воздухе всегда остается некоторое количество основной хлористой соли, главная же масса отгоняется без изменения.

143. **Чистый цинковый купорос  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$**  из цинка или из продажного цинкового купороса (А I, III, IV, XI, XIII; В IX). Полоски листового цинка или зерненный цинк помещают в колбу и приливают такое количество разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , чтобы на 1 г цинка приходилось 1,5 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Работают в вытяжном шкафу, потому что может выделяться мышьяковистый водород. Когда прекратится выделение газа, жидкость нагревают до окончательного прекращения выделения газа и фильтруют. В фильтрат помещают чистый цинк в таком количестве, чтобы он весь не растворился, и оставляют стоять несколько часов, сильно взбалтывая. Все металлы, имеющие более отрицательный характер, чем цинк, а также оставшийся еще мышьяк, выпадают в виде осадка. Фильтруют и пропускают хлор до насыщения, чтобы окислить соль закиси железа в соль окиси. После этого удаляют избыток хлора нагреванием. 20 см<sup>3</sup> кипящего раствора осаждают раствором чистой соды, фильтруют и тщательно промывают осадок (основной углекислый цинк). Еще влажный осадок переносят в остальной раствор,

кипятят, а затем оставляют стоять, время от времени сильно взбалтывая, по меньшей мере два часа. При этом выпадает железо в виде гидрата окиси. Отфильтровывают небольшую пробу и испытывают ее на содержание железа желтой кровяной солью. Если получается синий осадок или окрашивание, оставляют еще стоять некоторое время или вообще повторяют работу для отделения железа.

Другой способ отделения железа состоит в том, что в раствор, отфильтрованный от внесенного цинка, повторно вносят кашеобразную массу из двуокиси свинца и воды до удаления железа из фильтрата. При этом выпадает сернокислый свинец и основная сернокислая соль окиси железа; выгода этого способа состоит в том, что избегается окисление хлором. Рекомендуется пропустить  $H_2S$  в подкисленную пробу фильтрата, чтобы убедиться, что в раствор не перешел свинец.

Фильтрат, не содержащий железа, концентрируют до начала кристаллизации; выгодно предварительно слабо подкислить серной кислотой.

Когда в качестве исходного вещества берут недостаточно чистый цинковый купорос, его растворяют, слабо подкисляют раствор серной кислотой и помещают в раствор цинк. В дальнейшем поступают, как описано выше.

Цинковый купорос *испытывают на чистоту*. Он не должен содержать хлористую соль, и при взбалтывании твердого вещества со спиртом в раствор не должна переходить серная кислота. От обеих названных примесей препарат может быть освобожден перекристаллизацией. Раствор цинкового купороса при пересыщении аммиаком не должен окрашиваться или делаться мутным даже при продолжительном стоянии на воздухе. Подкисленный раствор не должен изменяться при действии сероводорода. Раствор не должен давать реакцию на железо.

*Свойства.* Цинковый купорос образует бесцветные ромбические призм, медленно выветривающиеся на воздухе. Растворимость при  $100^\circ$  почти в шесть раз больше, чем при  $0^\circ$ . При нагревании цинковый купорос плавится в своей кристаллизационной воде и постепенно превращается в гексагидрат. При  $100^\circ$  получается моногидрат, и выше  $200^\circ$  остается почти безводный купорос (в вакууме при  $210^\circ$ , в воздухе при  $260-270^\circ$ ). При нагревании до светлоредного каления он разлагается на  $ZnO + SO_3$ .

144. **Двойная сернокислая соль калия (аммония) и цинка (А II).** Растворяют в необходимом количестве воды сернокислую щелочь приблизительно при  $100^\circ$  и затем прибавляют вычисленное количество цинкового купороса, который растворяется значительно легче, чем  $K_2SO_4$  или  $(NH_4)_2SO_4$ . Сернокислая соль калия-цинка остается в растворе и после его охлаждения, так что раствор следует концентрировать до начала кристаллизации. Сернокислая соль аммония-цинка, напротив, выпадает в значительной мере непосредственно из раствора. Когда хотят этого избежать, следует уже при растворении сернокислого аммония взять по крайней мере вдвое большее, чем необходимо, количество воды. Если препарат

не должен содержать примесей, лучше всего исходить из чистых веществ, потому что при перекристаллизации всегда происходят большие потери. При получении аммониевой двойной соли не следует долго кипятить, потому что может произойти отщепление аммиака.

Серноокислая соль калия-цинка  $K_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  образует моноклинические, большую частью непрозрачные, белые кристаллы. Двойная серноокислая соль аммония-цинка  $(NH_4)_2Zn(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  имеет вид твердых моноклинических кристаллов горького вкуса; они бесцветны или белы. Выход в обоих случаях 80—90%.

#### 145. Основная и средняя углекислая соль цинка (А III: В IX).

а) *Основная углекислая соль.* Готовят растворы из 9 вес. ч. кристаллической соды и 2 вес. ч. цинкового купороса, нагревают оба раствора до кипения и раствор цинкового купороса вливают тонкой струей в раствор соды при помешивании. Смесь кипятят еще некоторое время и затем дают жидкости отстояться. Осадок промывают посредством декантации горячей водой до удаления серноокислой соли, отсасывают, отжимают и сушат при  $100^\circ$ . Так как сода берется в большом избытке, этот избыток должен быть также отмыт. Сухое вещество представляет собою тонкий белый порошок, похожий на *Magnesia alba*; в воде растворяются только следы. Состав соли отвечает приблизительно формуле:  $5ZnO \cdot 2CO_2 \cdot 3$  или  $4H_2O$ . Выход 80—85%.

б) *Средняя углекислая соль*  $ZnCO_3$ . По Райкову (Chem. Ztg. 31, 1907, стр. 56), чтобы получить это соединение, свежеприготовленную окись цинка обливают водой и пропускают в жидкость избыток углекислого газа. Обыкновенно же осаждают раствор соли цинка углекислой щелочью на холоду. По Крауту растворяют в  $3\frac{1}{2}$  л воды 100 г цинкового купороса, раствор охлаждают до  $3-4^\circ$  и затем осаждают при этой температуре раствором 140 г двууглекислого калия  $KHCO_3$  или 117 г двууглекислого натрия  $NaHCO_3$ . Насыщают при  $3-4^\circ$  углекислым газом и быстро отсасывают при этой же температуре зернистый осадок, после чего его промывают ледяной водой. Надо помнить, что при очень продолжительном промывании вещество частично превращается в основную соль. Можно также смешать на холоду раствор 100 г цинкового купороса в 300 см<sup>3</sup> воды с раствором 117 г  $NaHCO_3$  в 1400 см<sup>3</sup> воды и оставить смесь стоять до тех пор, пока осадок не сделается кристаллическим. Его промывают насыщенным раствором  $NaHCO_3$  до удаления сервокислой соли, после чего промывают возможно более холодной водой до исчезновения щелочной реакции. Сухое вещество имеет формулу  $ZnCO_3 \cdot H_2O$ . Наконец, рекомендуется еще осаждение двууглекислым аммонием. В этом случае осадок сначала бывает студенистым, но при долгом стоянии превращается в плотный аморфный порошок, имеющий формулу  $2ZnCO_3 \cdot H_2O$ .

*Углекислый цинк* представляет собою белый порошок, большую частью аморфный. Он содержит воду, которая частично остается даже при нагревании до  $200^\circ$ .

## Кадмий

**146. Окись и гидрат окиси кадмия.** (В IX, XII). Исходным веществом служит раствор азотнокислого кадмия, который готовят, растворяя кадмий в азотной кислоте (см. работу № 149).

а) Раствор азотнокислого кадмия выпаривают досуха на водяной бане и затем нагревают на песчаной бане до прекращения выделения окислов азота. Осадок переносят в тигель и прокаливают на паяльной горелке; получается синевато-черная кристаллическая окись кадмия  $\text{CdO}$ .

б) Раствор азотнокислого кадмия (1:10) нагревают на водяной бане и затем осаждают небольшим избытком едкого кали или натра; щелочь не должна содержать углекислой соли, чтобы не выпала углекислая соль кадмия. Дают жидкости хорошо отстояться без доступа воздуха, сливают раствор, промывают осадок посредством декантации прокипяченной водой (не содержащей  $\text{CO}_2$ ); при этой работе также следует, по возможности, избегать доступа воздуха. Промывание можно считать оконченным, когда осадок не будет более содержать щелочь и азотнокислую соль. Его быстро отсасывают и сушат в вакууме над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Гидрат окиси кадмия представляет собою белый аморфный порошок, который присоединяет углекислый газ воздуха и при нагревании до  $300^\circ$  разлагается на окись и воду. Этим способом можно, следовательно, получить и окись кадмия в виде легкого аморфного порошка бурого цвета. Когда конечной целью является получение окиси, при получении гидрата окиси можно работать не так тщательно, потому что, если получится углекислая соль, при нагревании выше  $300^\circ$  она разложится. Гидрат окиси нагревают в тигле до постоянного веса.

с) *Способ Лоример и Смита* (Lorimer и Smith). К сильно разбавленному раствору азотнокислого кадмия прибавляют немного аммиака и осаждают на холоду избытком чистого углекислого аммония. После того как выпавшая углекислая соль полностью осядет, промывают ее холодной водой посредством декантации, фильтруют и отсасывают, после чего сушат. Высушенную соль растирают в порошок, при чем следят, чтобы в соли, помещенной в ступку, не было волосков бумаги. Порошок переносят по частям в платиновый тигель, который укрепляют в асбестовом картоне, сделав в нем круглое отверстие. Картон служит для того, чтобы воспрепятствовать проникновению в тигель восстановительных газов, которые могли бы восстановить окись до металла. Тигель нагревают до получения постоянного веса. Окись кадмия получается в виде бурого порошка, который не плавится, но медленно притягивает из влажного воздуха углекислый газ и делается белым.

**147. Сернистый кадмий**  $\text{CdS}$ . (А III, VII; В XII). Исходят из разбавленного раствора соли кадмия, в который пропускают  $\text{H}_2\text{S}$  до тех пор, пока в пробе фильтрата не прекратится появление желтой мути при действии сероводородной воды. Дают жидкости отстояться, сливают раствор, переносят осадок на фильтр и промывают его сильно разбавленной сероводородной водой до тех пор, пока фильтрат не будет свободен от кислоты, выделившейся при осаждении. Сушат при  $100-140^\circ$ .  $\text{CdS}$  должен растворяться

в HCl без выделения серы, давая прозрачный раствор. Так как при осаждении сероводородом  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  выделяется  $\text{HNO}_3$ , которая может окислять сероводород с выделением серы, в качестве исходного вещества для получения CdS лучше брать хлористую или сернокислую его соль. Выход сернистого кадмия составляет приблизительно 95%.

Можно также осадить нейтральный или аммиачный раствор соли кадмия сернистым аммонием; но в этом случае осадок легко получается коллоидным и трудно фильтрующимся.

CdS лимонно- или красно-желтого цвета, аморфный. В безводном состоянии он получается только при нагревании до  $140^\circ$ . В вакууме улетучивается при  $770-780^\circ$ .

При начинающемся белом калении CdS плавится и застывает затем в листовидные кристаллы. Кристаллический CdS лучше получать, сплавляя хорошо высушенный аморфный препарат с 5 частями поташа и 5 частями серы, но при возможно низкой температуре. После медленного охлаждения выщелачивают водой, в которой CdS не растворяется.

#### 148. Хлористый кадмий (A I, III, VIII, XII).

а)  $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Растворяют окись кадмия, гидрат окиси или углекислую соль в соляной кислоте и концентрируют раствор до кристаллизации. Соль сушат, отжимая ее, без нагревания. При лежании на воздухе она выветривается и превращается в моногидрат. Дигидрат образует игольчатые кристаллы или белый кристаллический порошок; при нагревании до  $120^\circ$  он делается безводным.

б)  $\text{CdCl}_2$ . Готовят, как описано в способе а), раствор хлористого кадмия и выпаривают его досуха, после чего насыпают осадок в лодочку и нагревают в тиглоплавкой трубке до плавления в течение 6 часов в токе сухого HCl. Дают остыть в токе HCl, который вытесняют затем сухим воздухом. По другому способу Бакстера и Гинеса (Baxter и Hines) исходят из двойной хлористой соли аммония и кадмия ( $\text{NH}_4\text{CdCl}_3$ ). Готовят раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{CdCl}_2$  в эквивалентных количествах, смешивают их и дают смеси испаряться. Выпадают серебристо-белые, тесно сгруппированные иглы; их отжимают и сушат над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Затем двойную соль нагревают в токе сухого HCl до прекращения выделения  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Остается безводный  $\text{CdCl}_2$ , который, будучи расплавлен, при остывании застывает в кристаллическую массу. На воздухе  $\text{CdCl}_2$  превращается в белый порошок. Температура плавления  $530-570^\circ$ . Растворимость при  $20^\circ$  140 и при  $100^\circ$  149%.

149. Азотнокислый кадмий.  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (A I, VIII, XI). Растворяют кадмий или его окись, гидрат окиси или углекислую соль в разбавленной  $\text{HNO}_3$  и выпаривают раствор на водяной бане до тех пор, пока вещество при охлаждении не будет застывать в кристаллическую массу. Ее разбивают на куски, растирают и прессуют. Затем растворяют в горячей воде, фильтруют, если это нужно, и концентрируют на водяной бане до начала кристаллизации. При медленном охлаждении выпадают кристаллы тетрагидрата; их сушат отжиманием. Соль образует лучисто расположенные столбики, расплывающиеся во влажном воздухе; в воде они легко растворимы



(при  $0^\circ$  109,7, при  $18^\circ$  126,9 и при  $59,5^\circ$  328 вес. ч.  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и 100 вес. ч.  $\text{H}_2\text{O}$ ). Между  $60$ — $100^\circ$  соль плавится в кристаллизационной воде, между  $100$ — $132^\circ$  она теряет приблизительно  $3\text{H}_2\text{O}$  и начинает разлагаться, при чем выделяется  $\text{HNO}_3$ .

**150. Сернокислый кадмий** (В I, XI). Сернокислый кадмий  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$  или  $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  можно приготовить, исходя из металла, окисла, гидрата окисла или углекислой соли. Эти соединения растворяют в эквивалентном количестве разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и дают раствору кристаллизоваться. Если в качестве исходного вещества берется металл, поступают следующим образом. Обливают гранулированный чистый кадмий (например, 100 г) разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (93—94 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  разбавляют пятикратным весом количеством воды) и 25%-ной  $\text{HNO}_3$  (150 г). Происходит бурная реакция; когда она кончится, нагревают до прекращения растворения. Молекулярное соотношение приблизительно таково:  $3,2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 + 3\text{Cd}$ . В азотнокислую соль превращается  $\frac{1}{3}$  кадмия; серная кислота (которая присутствует в некотором избытке) превращает его в сернокислую соль, при чем  $\text{HNO}_3$  снова освобождается и снова растворяет кадмий и т. д. Фильтруют и выпаривают на водяной бане до нужной концентрации. При охлаждении кристаллизуется соль, но она еще содержит свободную кислоту. Поэтому ее следует перекристаллизовать из горячей воды. Сушить можно отжатием без нагревания.

Соль образуется в виде крупных моноклинических кристаллов, легко растворимых в воде, легче всего между  $68$  и  $75^\circ$ . При  $100^\circ$  соль теряет воду, при слабом прокаливании она делается безводной, при слабо-красном калении она разлагается. Из сернокислого раствора кристаллизуется моногидрат, быстро выветривающийся на воздухе, из сильно сернокислого раствора получается безводная соль.

**151. Углекислый кадмий**  $\text{CdCO}_3$  (А XI; В IX). При осаждении растворов солей кадмия растворами углекислых щелочей выпадает средняя углекислая соль кадмия, которая часто содержит воду. Большая часть воды выделяется при  $100$ — $120^\circ$ , но даже при  $300^\circ$  часть ее еще удерживается.

По Крауту, исходят из раствора  $\text{CdSO}_4$ , который осаждают при температуре кипения эквивалентным количеством раствора соды, после чего кипятят еще несколько минут. Если хотят работать без нагревания, к раствору соли кадмия прибавляют по каплям раствор соды, взятой в количестве восьмикратном эквивалентному количеству. В обоих случаях получается кристаллический осадок. Лучше взять раствор чистого азотнокислого кадмия и прибавить к нему при температуре кипения твердый продажный углекислый аммоний (на 100 г  $\text{Cd}$  125—130 г  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ). В заключение еще кипятят до прекращения выделения углекислого газа. Выход 90—94%.

Erdmann предлагает способ получения чистой углекислой соли кадмия из продажного кадмия. 50 г гранулированного кадмия обливают в большой колбе 200  $\text{cm}^3$   $\text{HNO}_3$  уд. веса 1,2 (32,36%). Происходит энергичная реакция с выделением окислов азота и сильным вскипанием жидкости. По окончании реакции слабо

нагревают и выливают прозрачный раствор в фарфоровую чашку. В остатке остаются примеси. Раствор разбавляют 2 л горячей воды и прибавляют такое количество  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , чтобы получился не исчезающий осадок. Этот осадок представляет собою гидрат окиси железа; его отфильтровывают. К фильтрату прибавляют большой избыток  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (по меньшей мере 75 г) и оставляют стоять в продолжение часа; присутствующая соль цинка переходит при этом в раствор (Gröger). После этого декантируют и промывают осадок.

Во всех случаях углекислую соль лучше всего промывать горячей водой посредством декантации, после чего осадок отсасывают и сушат на водяной бане.

## Ртуть

**152. Переработка ртутных остатков (A I, V, VII, IX; C II, XI).** В каждой лаборатории обычно собирают содержащие ртуть растворы или осадки, получающиеся при аналитической работе, чтобы получить обратно из этих остатков, когда их накопится достаточное количество, ртуть или какое-нибудь ее соединение. В виде осадков имеются большею частью сернистая соль, окись или хлористая соль; в растворе содержатся обыкновенно хлорная соль или азотнокислая. Но возможно присутствие и других соединений, например, иодистых. Обработку начинают всегда с удаления из осадка, по возможности нацело, попавшей фильтровальной бумаги.

а) *Способ Taverne* (Chem. Ztrbl. 1914, 2, стр. 121). Остатки выпаривают досуха, обливают остаток технической HCl и бросают туда железные стружки или иглы. Нагревают на водяной бане до тех пор, пока при действии  $\text{H}_2\text{S}$  на пробу фильтрата не будет более выпадать осадок  $\text{HgS}$ . Железо выделяет из раствора все более электроотрицательные металлы, а именно: свинец, слово, медь, сурьму, висмут и прежде всего ртуть. Фильтруют, промывают и тщательно сушат. Осадок состоит главным образом из ртути и избытка взятого железа. Если этот осадок подвергнуть дистилляции, около  $360^\circ$  улетучиваются пары ртути. Лучше всего перегонять в вакууме. Вместо дистилляции очистку можно производить мокрым способом, но эта работа более кропотлива. В этом случае осадок нагревают с  $\text{HNO}_3$  до прекращения растворения, выпаривают досуха, остаток обрабатывают водой и фильтруют. Осаждаются окислы олова и сурьмы. С фильтратом работают далее по способу б).

б) *Мокрый способ*. Остатки выпаривают, окисляют царской водкой, снова выпаривают и затем действуют таким количеством воды и HCl, чтобы после фильтрования фильтрат был слабокислый. Фильтрат осаждают сероводородом и производят разделение по методам качественного анализа. Осадок сернистых металлов обрабатывают полчаса при очень умеренном нагревании избытком желтого сернистого аммония. После этого фильтруют, промывают и нагревают осадок с разбавленной  $\text{HNO}_3$  до прекращения выде-

ления  $\text{H}_2\text{S}$ . Отделяют осадок декантацией и промывают до удаления кислоты. Осадок представляет собою чистую сернистую ртуть, к которой большею частью бывает примешана свободная сера. Осадок растворяют в царской водке, фильтруют и фильтрат или концентрируют до начала кристаллизации ( $\text{HgCl}_2$ ) или осаждают едким натром ( $\text{HgO}$ ).

с) *Способ Эрдмана (Erdmann)*. На ртутные остатки действуют при кипячении царской водкой, приготовленной из технических соляной и азотной кислот, после чего выпаривают досуха на водяной бане. На чашку с осадком ставят большую воронку (трубкой вверх) и осторожно нагревают чашку на песчаной бане небольшим пламенем. Медленно возгоняется хлорная ртуть и оседает в верхних частях воронки в виде красивых кристаллов. Нагревание надо регулировать таким образом, чтобы верхняя часть воронки оставалась холодной, потому что, если нагреть слишком сильно, пары хлорной ртути будут выделяться через трубку воронки. Вместо воронки в чашку с осадком можно поставить другую чашку, большей величины и совершенно чистую снаружи и наполнить ее умеренно теплой водой; при возгонке кристаллы осадут на нижней поверхности чашки. Если взять слишком холодную воду, на верхней чашке будут оседать пары воды, чего следует избегать. 10—20% возгона (в зависимости от его чистоты) растворяют в горячей воде, осаждают едким натром, фильтруют, промывают желтую окись ртути, высушивают ее и растирают с остальной частью возгона. При этом получается некоторое количество хлорокиси ртути, и смесь чернеет. Смесь помещают в большую колбу, отверстие которой закрывают часовым стеклом. Колбу нагревают на песчаной бане небольшим пламенем. Хлорная ртуть возгоняется в верхнюю часть колбы. Когда количество возгона более не будет увеличиваться, разбивают дно колбы (быстро проводят по горячему еще дну влажной губкой). Возгон высыпают на подложенный лист бумаги или счищают гусиным пером.

Надо заметить, что прибавление  $\text{HgO}$  имеет целью разложение посторонних летучих хлористых солей, которые могли загрязнить при первой возгонке хлорную ртуть; при разложении же образуются нелетучие окислы: (например,  $6\text{FeCl}_3 + 3\text{HgO} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{HgCl}_2$ ). Следовательно, получают теоретически столько же сулемы, сколько было ее взято для получения  $\text{HgO}$ . Более плотную часть возгона, которая осела на более нагретой части колбы, можно превратить посредством перекристаллизации с 4 частями горячей воды в хорошо образованные кристаллы.

*Хлорная ртуть или сулема*  $\text{HgCl}_2$  образует белые ромбические призмы, легко растворимые в воде, спирте и эфире. Она плавится при  $265-288^\circ$  и сейчас же испаряется; температура кипения  $303-307^\circ$ . Препарат очень ядовит. *Испытание на чистоту* ведут следующим образом: 1. Проба вещества при нагревании в пробирке должна улетучиваться без остатка. 2. 1 г  $\text{HgCl}_2$  должен растворяться без остатка в 25 г эфира. 3. Если солянокислый раствор 5 г сулемы осадить полностью  $\text{H}_2\text{S}$ , фильтрат не должен давать при выпаривании весомого остатка.

**153. Азотнокислая закись ртути  $\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (В I, XI).** На ртуть действуют 25—34%-ной  $\text{HNO}_3$ , которую берут в количестве недостаточном для полного растворения, и ведут реакцию на холоду. Например, берут 1 вес. ч. ртути,  $1\frac{1}{2}$  вес. ч. 25%-ной или 1 вес. ч. 33,82%-ной  $\text{HNO}_3$ . Молекулярное соотношение в первом случае  $1\text{Hg} : 1,19\text{HNO}_3$ , во втором  $1\text{Hg} : 1,1\text{HNO}_3$ . Оставляют стоять несколько дней в холодном месте, закрыв жидкость от пыли. На поверхности жидкости и на ртути образуются белые и желтоватые кристаллические налеты. Когда количество последних перестанет увеличиваться, умеренно нагревают до растворения кристаллов и отфильтровывают через асбест нерастворившуюся ртуть. Фильтрат оставляют стоять в течение дня в холодном месте. Выпадают кристаллы, которые должны быть бесцветны или белого цвета. Их помещают на ситовидную пластинку в воронке, дают полностью стечь с них жидкости и сушат между листами фильтровальной бумаги при обыкновенной температуре; при высушивании при нагревании они превращаются в основную соль и покрываются желтым порошком. Если кристаллы получились не белыми, их размельчают, обливают равным по весу количеством теплой воды, к которой прибавляют несколько капель  $\text{HNO}_3$  и, когда кристаллы растворятся, раствор фильтруют и дают ему кристаллизаться. Маточный раствор, после того как содержание в нем  $\text{HNO}_3$  будет доведено приблизительно до 25%, можно снова применить для растворения ртути.

*Свойства.* Бесцветные таблицы или столбики моноклинической системы, слабо пахнут азотной кислотой, медленно выветриваются на воздухе, быстрее над серной кислотой, при  $70^\circ$  плавятся, частично разлагаясь. При действии воды соль гидролизуеться и при этом окрашивается в желтый цвет. При испытании на чистоту пробуют на летучие примеси и на соль окиси ртути.

**154. Окись ртути  $\text{HgO}$  (В IX).** Различают красную и желтую окись ртути; последняя имеет микрокристаллическую структуру и при растирании в порошок делается все более и более желтой. Следовательно, причиной разной окраски является повидимому степень распыленности вещества.

а) *Желтая окись ртути.* Раствор 10 г хлорной ртути в 200 г воды вливают в высокий стеклянный цилиндр и затем приливают при помешивании раствор 5 г едкого натра в 84 г воды; при этом температура не должна подниматься выше  $30^\circ$ . Берется, следовательно, большой избыток реактива; молекулярное соотношение:  $\text{HgCl}_2 + 3,5\text{NaOH}$ . Оставляют стоять в умеренно теплом месте в течение часа, часто помешивая; при этом некоторое количество образовавшейся хлорокиси снова разлагается. Осадок отфильтровывают и промывают. Желтая окись ртути изменяется на свету, а поэтому ее следует сохранять в склянках из темного стекла; органические частички пыли действуют восстанавливающе.

б) *Красная окись ртути.* 100 г  $\text{HgCl}_2$  растворяют в 500 г воды и выливают раствор в чашку. Затем приливают раствор 180 г  $\text{K}_2\text{CO}_3$  в 500 г горячей воды и кипятят до тех пор, пока осадок, в начале бурый, не покраснеет. Осадку дают осесть, отделяют его

от раствора декантацией и кипятят еще несколько минут с таким количеством раствора КОН, чтобы присутствовало 15—20 г КОН. Затем фильтруют и промывают. В этом случае также работают с большим избытком углекислого калия; молекулярное соотношение:  $\text{HgCl}_2 + 3,54\text{K}_2\text{CO}_3$ .

*Испытание на чистоту.* Устанавливают присутствие хлористой соли и едкой щелочи, а также нелетучих примесей. В желтой окиси ртути может оказаться и красная; ее обнаруживают, встряхивая вещество с раствором щавелевой кислоты: желтая окись превращается в белую кристаллическую щавелевокислую соль, красная же окись не изменяется.

155. Красная сернистая ртуть  $\text{HgS}$  (киноварь) (А XII, XIII; В VII). Можно сначала приготовить черную сернистую ртуть, для чего или растирают ртуть с серой, или осаждают раствор соли ртути сероводородом или сернистыми щелочами. Черную  $\text{HgS}$  нагревают с избытком сернистой щелочи до тех пор, пока она не сделается красной. Можно также непосредственно нагревать ртуть с раствором многосернистой щелочи. Или, наконец, черную  $\text{HgS}$  возгоняют, при чем получают красные, как кошениль, кристаллики киновари; в последнем случае окраска не такая яркая, как в первых двух.

а) Растирают 60 г ртути с 23 г серного цвета до превращения всей ртути в черную  $\text{HgS}$ . Молекулярное соотношение: 10 г  $\text{Hg}$ : 24 г  $\text{S}$ . Затем обливают раствором 15 г КОН в 80 см<sup>3</sup> воды и нагревают несколько дней при 45°, часто помешивая и добавляя воду взамен испарившейся. Молекулярное соотношение:  $10\text{HgS} + 14\text{S} + 9\text{KOH}$ ; КОН, реагирует с серой, образует раствор полисульфида калия, при действии которого происходит постепенное превращение сернистой ртути. Когда последняя сделается красной, сливают жидкость и отделяют отмыванием серу, не вошедшую в реакцию, от более тяжелой по удельному весу киновари. Киноварь кипятят с раствором  $\text{Na}_2\text{S}$ , чтобы удалить последние остатки серы:  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Огасывают и промывают горячей водой. Выход 70—90%.

б) Сплавляют углекислый калий с серой, взятой в количестве, равном  $\frac{2}{3}$  его веса (молекулярное соотношение:  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2,87\text{S}$ ) и обрабатывают сплавленную водой. В растворе находится полисульфид калия. В этот раствор вносят ртуть (приблизительно 1,2  $\text{Hg}$ ) и растирают ее при нагревании до получения красной  $\text{HgS}$ , окраска которой вообще оставляет желать лучшего. Дают осесть, отделяют раствор декантацией и обливают осадок небольшим количеством КОН (14—16% раствором). Нагревают до 40—50°, пока киноварь сделается огненнокрасной. Если нагреть слишком сильно, окраска легко изменяется в бурно-красную. После охлаждения сливают раствор и промывают сначала декантацией, а потом на фильтре.

*Свойства.* Кристаллический порошок в растертом состоянии шарлахово-красного цвета. При нагревании приблизительно до 450° улетучивается без остатка. На солнечном свете окраска постепенно изменяется, делается темнее и теряет блеск; происходит это, возможно, вследствие частичного превращения в черную модификацию.

## Олово

156. Очистка олова (А IV, XII; В XI; С V, IX). Наиболее чистым продажным оловом является олово с острова Банка. В обычном продажном олове содержатся: медь, свинец, железо, сурьма, мышьяк, сера и уголь. В лабораториях олово очищается путем превращения его в чистую двуокись олова и последующим восстановлением.

Гранулированное олово обливают концентрированной чистой HCl, которую берут в количестве, несколько меньшем необходимого для полного растворения ( $1 \text{ г Sn} = 0,6142 \text{ г HCl}$  по теории). Когда выделение водорода замедлится, рекомендуется закрыть колбу, в которой происходит растворение, гидравлическим запором, чтобы затруднить доступ воздуха и не допустить окисления. Вместе с небольшим количеством нерастворившегося олова в осадке остаются посторонние металлы, а также уголь и часть мышьяка. Другая часть мышьяка, так же, как и сера, улетучивается в виде водородистых соединений. Быстро фильтруют, нагревают фильтрат до кипения и осаждают олово в виде гидрата закиси, пересыщая раствором содой, аммиаком или углекислым аммонием. Хотя гидрат закиси олова осаждается, промыть его трудно, потому что при промывании он делается студенистым и не фильтруется. Поэтому промывают, насколько это возможно, водой посредством декантации, если же осадок все-таки делается студенистым, его обливают азотной кислотой и нагревают. При этом  $\text{Sn}^{++}$  окисляется в  $\text{Sn}^{+++}$ , а присутствовавшие гидраты окислов цинка и железа растворяются. Осадок отфильтровывают, еще раз промывают посредством декантации, фильтруют и сушат, так что в результате получается метаоловянная кислота. Осадок можно превратить посредством прокаливании в двуокись олова. Во всех случаях осадок растирают в заключение в тонкий порошок.

Восстановление можно вести разными способами.—1). Порошок смешивают с полученным из сахара углем, который берут в количестве, равном  $\frac{1}{3}$  веса порошка, и добавляют  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в количестве, равном  $\frac{1}{5}$  веса двуокиси олова или метаоловянной кислоты. Затем нагревают в тигле до начала белого каления.—2). Окись олова помещают в тигель Розе и нагревают при умеренно-красном калении в токе чистого водорода. В обоих случаях является целесообразным сплавить полученное олово еще раз в присутствии буры. Для этого расплавляют в тигле кальцинированную чистую буру и прибавляют олово. По окончании плавления охлаждают, разбивают тигель и отмывают олово от буры горячей водой.—3). Способ Н. и W. Biltz'a. Смешивают 20 г тонко распыленной двуокиси олова с 20 г порошкообразного цианистого калия и наполняют этой смесью фарфоровый тигель на  $\frac{3}{4}$  его объема, после чего сплавляют полчаса на паяльной горелке. После охлаждения шлак растворяют в воде и промывают олово горячей водой. Выход по 1 и 2 способу приблизительно 60—70%, по третьему способу 80—90%.

Олово имеет уд. вес 7,287 при  $15^\circ$ , растирается при  $200^\circ$  в порошок и плавится при  $231,8\text{—}231,9^\circ$ . Оно кипит выше  $1100^\circ$

(по Ruff'у при 2218°), разлагает воду при красном калении, растворяется в концентрированной HCl и в царской водке, HNO<sub>3</sub> его окисляет, но не растворяет. Пробы при испытании на чистоту были уже указаны.

157. Закись олова SnO (В IX, XII, XIII).

а) *Способ Liebig'a*. Осаждают раствор хлористого олова концентрированным раствором щавелевой кислоты. Получается белый кристаллический осадок, очень мало растворимый в воде. Фильтруют, промывают и сушат при 160°. Осадок имеет приблизительно состав  $\text{SnC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Щавелевокислую соль олова сильно прокаливают без доступа воздуха. Получается закись олова, светлосерого цвета, содержащая в большинстве случаев уголь. Прокаливание производят или в хорошо закрывающемся тигле, или в тугоплавкой стеклянной трубке, через которую пропускают чистый сухой углекислый газ.

б) *Способ Дитте* (Ditte, Compt. Rend. 94, 1882, стр. 792, 864). Влажную закись олова обливают водой. Дальше можно поступать двумя способами.—1) Прибавляют небольшое количество щелочи и кипятят. Получается небольшое количество станнита щелочного металла (например,  $\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ). Станнит сейчас же гидролизуется:  $\text{Na}_2\text{SnO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{SnO}$ . Обе реакции идут до тех пор, пока главная масса олова выпадет в виде черной кристаллической закиси.—2) Гидрат закиси олова кипятят с водой и прибавляют кристаллик хлористого олова  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Осадок окрашивается в красноватый цвет, и выпадают темнозеленые или черно-фиолетовые кристаллики закиси олова. Сначала получается хлорокись олова, которая быстро разлагается:  $\text{SnCl}_2 + \text{Sn}(\text{OH})_2 = 2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ ;  $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} = \text{SnO} + \text{HCl}$ . Освобождающаяся соляная кислота снова образует хлористую соль олова:  $2\text{HCl} + \text{Sn}(\text{OH})_2 = \text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Процесс идет в сторону образования SnO. В обоих случаях закись олова отфильтровывают, промывают и сушат, при чем работать следует быстро. Несмотря на это, сухая SnO часто содержит некоторое количество SnO<sub>2</sub>.

Вообще говоря, закись олова в сухом состоянии на воздухе не изменяется, но при накаливании она сгорает в SnO<sub>2</sub>. В воде она не растворяется, в HCl растворяется трудно; растворяется в концентрированной щелочи.

158. Сернистое олово SnS (В VII). Исходят из раствора хлористого олова (см. № 156), слабо солянокислый раствор которого вливают в колбу, закрытую пробкой с двумя отверстиями. В одно отверстие вставляют трубку, подводящую H<sub>2</sub>S; она должна доходить до жидкости. Через другое отверстие проходит отводная трубка для отвода газа в сосуд с водой. Выпадает черно-бурый осадок, состав которого может быть выражен формулой  $3\text{SnS} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При доступе воздуха получается и некоторое количество SnS<sub>2</sub>; поэтому рекомендуется делать гидравлический затвор. Когда осаждение будет окончено (в чем убеждаются, испытывая пробу фильтрата), осадку дают осесть, промывают посредством декантации, отсасывают и вновь промывают на фильтре с отсасыванием. Осадок сушат в паровом сушильном шкафу, растирают и еще раз сушат. Он представляет собою буро-черное сернистое олово. SnS плавится при

1000° и испаряется при 1090—1100°. Пары зеленого цвета и образуют возгон из тонких листочков с металлическим блеском. Сернистое олово растворяется в горячей HCl и в сернистых щелочах.

159. **Хлористое олово**, безводное ( $\text{SnCl}_2$ ) и его гидрат ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Последнее соединение представляет собою продажную соль олова. (А III; В XI, XII; С I, II).

а) *Раствор хлористого олова* и соль олова  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Гранулированное олово обливают конц. HCl. Если олово чистое, кислоту берут в количестве, несколько большем теоретического; если же исходят из обыкновенного продажного олова, берут меньше, чем это необходимо для полного растворения (см. работу № 156). Наиболее быстро растворение олова происходит в платиновой чашке или при соприкосновении олова с пластинкой платины (получается гальваническая цепь). Во время реакции следует нагревать на водяной бане, особенно в случае присутствия избытка кислоты, потому что на холоду образуется (по Nöllner'у) соединение  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{HCl}$ . Когда выделение водорода делается слабым или когда растворится все олово, может образоваться хлорное олово:  $\text{SnCl}_2 + 2\text{HCl} + \text{O} = \text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Поэтому следует препятствовать доступу воздуха.

Раствор фильтруют, разбавив его предварительно водой. Фильтрат концентрируют на паровой или водяной бане. Затем прибавляют некоторое количество чистого олова, чтобы восстановить образовавшееся хлорное олово:  $\text{SnCl}_4 + \text{Sn} = 2\text{SnCl}_2$ . Когда будет достигнута достаточная концентрация раствора, ему дают кристаллизоваться. Если раствор сделался густым, как сироп, к нему прибавляют после охлаждения кристаллик  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , чтобы вызвать кристаллизацию. Кристаллы отсасывают, отжимают и сушат при обыкновенной температуре между листами фильтровальной бумаги.

$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  образует крупные, прозрачные, как стекло, столбики и таблицы моноклинической системы. На воздухе оно не изменяется, при 40° плавится в своей кристаллизационной воде и теряет ее как при нагревании, так и в вакууме. Соль олова очень легко растворима в воде (при 15° в количестве 270—300%). Водные растворы при разбавлении подвергаются гидролизу.

б) *Безводное хлористое олово*  $\text{SnCl}_2$ . Безводное  $\text{SnCl}_2$  можно получить, нагревая олово в токе хлористого водорода. Олово помещают в фарфоровую лодочку и вдвигают ее в тугоплавкую стеклянную трубку. Достаточно длинный конец этой трубки должен выдаваться из печи для трубок. Через трубку пропускают совершенно сухой и чистый (главным образом, не содержащий хлора) хлористый водород. Когда воздух будет вытеснен, трубку начинают медленно нагревать, доводя ее до красного каления. Образуется хлористое олово, которое возгоняется немного выше 600° и сгущается в холодной части трубки. По окончании работы застывшее хлористое олово вынимают из трубки проволочным крючком. Работа требует продолжительного времени.

Быстрее можно достигнуть цели, если исходить из готовой соли олова. Берут раствор хлористого олова, выпаривают его досуха, насколько это возможно, и затем переносят на песчаную баню, нагреваемую предварительно до 100°. Получается сухое  $\text{SnCl}_2$ , которое по-



степенно теряет кристаллизационную воду. Медленно усиливают нагревание песчаной бани; при  $250^{\circ}$  безводное хлористое олово плавится. Расплавленное вещество маслянисто и легко проникает в поры сосуда; поэтому чашка, в которой работают, должна быть хорошо глазурирована. Расплавленную соль можно сейчас же вылить в склянку, в которой она будет храниться, и там дать ей засыть. Можно также оставить чашку с расплавленным веществом в эксикаторе, пока хлористое олово не делается твердым, после чего его разбивают на куски и помещают в баночку. Во время работы надо следить, чтобы в вещество не попала органическая пыль, волокна фильтровальной бумаги и т. д., потому что они будут обугливаться, и препарат окрасится в серый цвет.

Когда исходяг из твердой кристаллической соли олова, ее помещают в тугоплавкую стеклянную трубку и нагревают в токе хлористого водорода немного выше  $100^{\circ}$  до тех пор, пока не выделится вся вода. Если теперь усилить нагревание до красного каления, можно отогнать хлористое олово в приемник. Расплавленную безводную хлористую соль выливают в тугоплавкую реторту или помещают в реторту уже застывшее вещество, разбив его предварительно на куски. Горло реторты вводят в чашку, которую закрывают второй чашкой. Нагревают выше  $600^{\circ}$ ; реторту рекомендуется обмазать глиной и окружить ее горло проволоочной сеткой или асбестовым картоном. Во время дистилляции трубку реторты следует обогреть пламенем горелки, чтобы в ней не конденсировалась соль. Наконец, рекомендуется не доводить дистилляцию до конца, потому что с последней порцией вещества может перегнаться и некоторое количество присутствующего хлорного железа. Кроме того, при слишком продолжительной дистилляции хлористое олово легко может превратиться в основную соль.

Безводное хлористое олово представляет собою прозрачное, почти белое вещество с жирным блеском и раковистым изломом. Оно плавится при  $250^{\circ}$  и в чистом состоянии кипит при  $603-606^{\circ}$ , частично разлагаясь. Твердое хлористое олово устойчиво на воздухе, легко растворяется в воде, спирте и эфире.

*Испытание.* Безводная соль при прокаливании в трубке не должна выделять воду; при растворении в воде должен получаться прозрачный раствор. В остальном испытание обеих солей производится одинаково, а именно, делают пробу на присутствие сернокислой соли, соединений аммония, щелочей, щелочных земель, мышьяка и т. д.

160. Двуокись олова  $\text{SnO}_2$  и оловянная кислота  $\text{H}_4\text{SnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  (A IV, XII; B X; C IX).

а) *Двуокись олова.* Двуокись олова можно получить непосредственным окислением олова, но эта реакция идет быстро только при сжигании металла при очень высоких температурах. При нагревании на воздухе, даже в пламени паяльной горелки, всегда получается оловянная зола, т. е. окисел, смешанный с частичками олова.

Можно также получить двуокись олова, отнимая воду от гидрата двуокиси олова (оловянной кислоты), для чего его прокалывают до красного каления, или прокаливая щавелевокислое олово

(см. № 157) при свободном доступе воздуха. Обыкновенно работу ведут следующим образом. Олово окисляют  $\text{HNO}_3$  и получают белые гидраты двуокиси олова. Нагревание в конце реакции способствует более быстрому ее окончанию. Если олово и азотная кислота были чисты, выпаривают досуха и остаток прокаливают. Если же олово содержало примеси, реакционную смесь разбавляют, кипятят и фильтруют, осадок полностью отмывают от кислоты, сушат и прокаливают.

Двуокись олова белого или соломенножелтого цвета, последний встречается особенно часто у двуокиси олова, полученной при сильном нагревании, кроме того она зерниста. Сильно прокаленная  $\text{SnO}_2$  не растворяется в кислотах и щелочах.

б) *Гидрат двуокиси олова или оловянная кислота.* Различают  $\alpha$ - или ортокислоту и  $\beta$ - или метакислоту. Свежеосажденная  $\alpha$ -оловянная кислота  $\text{H}_2\text{SnO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SnO}_4$  растворяется в воде в виде следов, легко растворяется в разбавленных кислотах, на холоду растворяется в разбавленной  $\text{HNO}_3$ . При высушивании она переходит более или менее в  $\beta$ -оловянную кислоту  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ . Эта последняя не растворяется в  $\text{HNO}_3$ , трудно растворяется в  $\text{HCl}$ , растворяется в щелочах ( $\text{KOH}$ ). Обе оловянные кислоты можно, пожалуй, назвать растворимыми. Но они превращаются (высушивание при нагревании) в нерастворимую метаоловянную или параоловянную кислоту, формула которой, по Lorenz'y,  $\text{H}_2\text{Sn}_5\text{O}_{11} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (высушенная на воздухе) или  $\text{H}_2\text{Sn}_5\text{O}_{11} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (высушенная в эксикаторе).

Для получения гидрата двуокиси олова применяются, главным образом, три способа: олово + азотная кислота, осаждение раствора хлорного олова и разложение станната натрия.

1.  $\text{Sn} + \text{HNO}_3$ . Поступают так же, как при приготовлении  $\text{SnO}_2$ , а именно: окисляют олово конц.  $\text{HNO}_3$ , затем разбавляют большим количеством холодной воды и дают жидкости отстояться. Промывают, насколько возможно долго, посредством декантации, переносят осадок в воронку Бюхнера и отсасывают, затем еще промывают с отсасыванием до полного удаления  $\text{HNO}_3$ . Препарат сушат на воздухе или в эксикаторе и разбивают на куски. Выход ортокислоты составляет приблизительно 85% теории. Надо заметить, что при окислении олова нагревание должно быть достаточным, так как иначе может получиться азотнокислое олово, которое при нагревании разлагается.

2.  $\text{SnCl}_4 + \text{CaCO}_3$ . Готовят умеренно солянокислый, разбавленный раствор хлористого олова (например, из продажного хлорного олова  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). Раствор не должен содержать хлористого олова (проба с сулемой). Если кислота присутствует в избытке, ее следует удалить выпариванием. Этот раствор помещают, по Fremy, в объемистую чашку, наполняя ее, самое большее, наполовину, и постепенно вносят чистый, осажденный  $\text{CaCO}_3$  в количестве, несколько меньшем эквивалентного (на 1 г  $\text{Sn}$  берут 1,5 г  $\text{CaCO}_3$ , вместо 1,69 г). Меньшее количество необходимо брать потому, что при избытке  $\text{CaCO}_3$  это соединение остается примешанным к осажденному гидрату окиси. По Schiff'у в раствор помещают небольшой избыток белого мрамора в виде кусков с боб величиною и ждут окончания выделения  $\text{CO}_2$ . После этого куски мрамора споласкивают и удаляют; жидкость вместе с осадком нейтрализуют известковой водой.

В обоих случаях работают дальше, как указано в способе б). В продолжении всей работы надо избегать нагревания. Выход  $\text{H}_4\text{SnO}_4$  составляет 75—90%; полученная оловянная кислота легко растворима.

3. Из станната натрия. В продаже имеется станнат натрия  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (большею частью содержащий много соды). Его растворяют, прибавив несколько капель  $\text{HCl}$ , фильтруют, если это необходимо, и пересыщают фильтрат аммиаком. Выпавший гидрат окиси, насколько это возможно, промывают холодной водой посредством декантации; при промывании осадок часто делается похожим на клейстер и непроницаемым для воды. После промывания осадок кипятят с разбавленной  $\text{HNO}_3$ , фильтруют горячим и промывают горячей водой до удаления кислоты. Сушат при температуре ниже  $100^\circ$ . Можно также непосредственно разложить азотной кислотой оловянноокислый натрий, отфильтровать, промыть и сушить оловянную кислоту при обыкновенной температуре. В последнем случае она легче растворима, чем в первом, когда применялось нагревание.

161. Двусернистое олово, сусальное золото  $\text{SnS}_2$  (В II, VII; С XII). Из слабо солянокислого раствора хлорного олова или из комплексной аммонийной соли оловяннохлористоводородной кислоты  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  (пикзальц) осаждают сероводородом буровато-желтое, аморфное  $\text{SnS}_2$ . Фильтруют и промывают сначала водой, потом спиртом и наконец эфиром, после чего сушат в вакууме. При высушивании на воздухе влажное двусернистое олово выделяет медленно сероводород и окрашивается в темный цвет, вследствие образования окисульфидов. Осажденное двусернистое олово растворимо в горячей соляной кислоте.

При нагревании в медленном токе сухого  $\text{H}_2\text{S}$  до начала красного каления сухое  $\text{SnS}_2$  медленно возгоняется и конденсируется на холодных частях в виде кристаллических, золотистых, блестящих, тонких, прозрачных листков. Кристаллическая соль называется сусальным золотом. Препарат на ощупь кажется жирным и мягким, при нагревании делается темнобурым, а при охлаждении снова желтым, в горячей  $\text{HCl}$  не растворяется.  $\text{SnS}_2$  растворяется в царской водке, в щелочах и в сернистых щелочах. При нагревании на воздухе разлагается.

Обыкновенно сусальное золото получают прямым путем. При этом стараются приготовить сусальное золото по возможности цвета золота; буроватые, красноватые или желтые тона являются менее желательными (см. Laguit, Ztschr. f. angew. Ch. 10, 1897, стр. 557). В большинстве случаев исходят из амальгамы олова. Последнюю получают, расплавляя олово в тигле и прибавляя постепенно, при помешивании, ртуть. Дают охладиться и затем амальгаму разбивают на куски. Олово, которое берут для этой реакции, не должно содержать свинец и вообще должно быть возможно более чистым. Амальгаму олова, растертую в порошок, смешивают с серным цветом и нашатырем и переносят смесь в тигель, который хорошо закрывают так, чтобы по возможности не было доступа воздуха. Умеренно нагревают в продолжение нескольких часов, при чем ртуть, сернистая ртуть, нашатырь и, возможно, некоторое количество сер-

нистого олова улетучивается в виде паров. Затем нагревают еще приблизительно полчаса до начинающегося красного каления. После охлаждения на дне тигля находится спекшаяся масса сусального золота; верхний слой ясно кристаллический; некоторое количество возгона получают на верхних частях тигля. Обыкновенно берут 12 вес. ч.  $\text{Sn} + 6$  вес. ч.  $\text{Hg} + 7$  вес. ч.  $\text{S} + 6$  вес. ч.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Эти количества соответствуют приблизительно уравнению  $10\text{Sn} + 3\text{Hg} + 22\text{S} + 11\text{NH}_4\text{Cl} = 11\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Hg} + 2\text{HgS} + 10\text{SnS}_2$ . Препарат окрашен в золотисто-желтый цвет; выход 70—80%. В других способах, как составная часть, берется и соль олова, например: 25 вес. ч.  $\text{Sn} + 25$  вес. ч.  $\text{Hg} + 35$  вес. ч.  $\text{S} + 35$  вес. ч.  $\text{NH}_4\text{Cl} + 25$  вес. ч.  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Молекулярные соотношения будут приблизительно следующие:  $2\text{Sn} + \text{Hg} + 10\text{S} + 6\text{NH}_4\text{Cl} + \text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; сусальное золото получается красноватым. Если взять 25 вес. ч.  $\text{S}$  и 50 вес. ч. соли олова, получается светложелтый препарат. Наконец, рекомендуется еще смесь 5 вес. ч.  $\text{SnS}$ , 8 вес. ч.  $\text{HgCl}_2$  (молекулярное соотношение:  $9\text{SnS} + 8\text{HgCl}_2 = \text{HgS} + 5\text{SnCl}_2 + 3\text{HgCl}_2 + 4\text{Hg} + 4\text{SnS}_2$ ) и еще одна из 8 вес. ч.  $\text{SnO}_2 + 7$  вес. ч.  $\text{S} + 4$  вес. ч.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (молекулярное соотношение приблизительно  $10\text{SnO}_2 + 41\text{S} + 14\text{NH}_4\text{Cl} = 10\text{SO}_2 + 14\text{NH}_4\text{Cl} + 11\text{S} + 10\text{SnS}_2$ ).

Что касается нашатыря, то он прибавляется, чтобы получить кристаллический препарат. Для той же цели можно применять и  $\text{SnCl}_2$ .

162. **Хлорное олово**  $\text{SnCl}_4$  (A III, XI; B II). *Способ Лоренца* (Lorenz, Ztschr. anorgan. Chemie 10, 1895, стр. 44). В большую пробирку (3—4 см ширины, 20—25 см высоты) или в цилиндр (4—5 см ширины, 30—40 см высоты) помещают по меньшей мере на  $\frac{3}{4}$  его высоты совершенно сухие зерна олова. Взвешивают пустой сосуд и с оловом. Затем вливают такое количество готового хлорного олова, чтобы оно образовало слой в 2 см высоты; посредством нового взвешивания определяют его количество. Сосуд закрывают пробкой с двумя отверстиями. В одно отверстие вставляется трубка, подводящая газ; конец ее расположен немного ниже поверхности жидкости. В другое отверстие вставляют обратный холодильник (лучше всего стеклянный шариковый холодильник).

Через трубку вводят совершенно сухой хлор в таком количестве, чтобы он не выделялся из холодильника. В начале реакция идет очень бурно; иногда появляется пламя. Температура поднимается почти до кипения хлорного олова ( $140^\circ$ ); как только пары начинают доходить до холодильника, в него пускают воду; необходимо следить за тем, чтобы испарение хлорного олова было незначительно (уменьшают приток хлора или охлаждают реакционную смесь). Количество жидкости увеличивается, так что иногда хлор не может преодолеть давление жидкости; в этом случае следует уменьшить глубину погружения подводящей хлор трубочки, поднимая ее. Когда количество жидкости больше заметно не увеличивается, реакцию можно считать законченной. Полученное хлорное олово надо очистить: оно может содержать, вследствие присутствия следов влажности,  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и хлор, потому что последний пропускают и после того, как все олово войдет в реакцию. В последнем случае хлорное олово сливают и оставляют стоять один час в хорошо

закрытой склянке над металлическим оловом (несколько зерен или немного станиоля). При этом происходит реакция  $\text{Sn} + 2\text{Cl}_2 = \text{SnCl}_4$ , но может идти и другая реакция:  $\text{SnCl}_4 + \text{Sn} = 2\text{SnCl}_2$ . Хлористое олово при последующей дистилляции не улетучивается.

Хлорное олово переносят в колбу для фракционирования или для ректификации и закрывают пробкой со вставленным термометром, ртутный резервуар которого должен находиться около трубки, отводящей пар. Эту трубку соединяют с холодильником. Медленно нагревают колбу и собирают в склянку фракцию, перегоняющуюся при  $140^\circ$ . Из веса собранного хлорного олова вычитают вес соли, оставшейся в реакционной колбе. Выход 80—90%.

Если олово содержало железо, перегонку хлорного олова не следует доводить до конца, потому что будет перегоняться и хлорное железо. Хлорное олово можно очистить от примеси железа смешиванием с двух- или четырехкратным по весу количеством конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и последующей ректификацией. Во избежание сильного разведения хлором и парами хлорного олова, пробку следует покрыть парафином.

Хлорное олово представляет собою легко подвижную, бесцветную жидкость, с большим коэффициентом преломления, сильно дымящую на воздухе (вследствие значительной гигроскопичности). Уд. вес его 2,27—2,28 при  $0^\circ$ ; оно замерзает при  $-33^\circ$  и кипит при 113,9—114,5°.

163. Гидрат хлорного олова.  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . (А III, VI, IX; В I). Безводное хлорное олово притягивает из воздуха влагу и превращается в  $\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Эта соль образует моноклинические кристаллы, которые при  $80^\circ$  плавятся в кристаллизационной воде и превращаются в вакууме в дигидрат.

Обычная продажная соль представляет собою пентагидрат. Ее можно получить, прибавив вычисленное количество воды к безводной соли (22 вес. ч. хлорного олова + 7 вес. ч. воды). Вследствие значительного разогревания сначала получают сиропообразную жидкость, которая на холоду застывает в бесцветную кристаллическую массу.

Обычно же исходят из олова или хлористого олова, из которых готовят раствор хлорного олова, и затем выкристаллизовывают из него соль. Олово растворяют в  $\text{HCl}$  (см. № 159) и раствор хлористого олова насыщают хлором. Избыток хлора удаляют нагреванием. Раствор не должен давать с  $\text{HgCl}_2$  никакой мути; если образуется муть, это указывает на присутствие примеси хлористого олова (восстановление  $\text{HgCl}_2$  в  $\text{HgCl}$  или  $\text{Hg}$ ). Затем раствор  $\text{SnCl}_4$  концентрируют при умеренном нагревании до тех пор, пока при остывании жидкости не начнется выпадение кристаллов. Кристаллы быстро отсасывают и сушат, отжимая между листами фильтровальной бумаги; сохраняют их в хорошо закрывающейся баночке, так как во влажном воздухе препарат расплывается.

Если при выпаривании получилась сиропообразная жидкость, ее охлаждают и вносят кристаллик  $\text{SnCl}_4$ , чтобы вызвать кристаллизацию. Нагревать сиропообразный раствор не следует, потому что легко может произойти разложение.  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  образует заостренные белые кристаллы, плавящиеся в своей кристаллизационной

воде приблизительно при 60° и превращающиеся в вакууме в ди-гидрат. Соль легко растворяется в воде; разбавленный раствор уже на холоду, а концентрированный при кипячении подвергается далеко идущему гидролизу.

164. **Оловохлористоводородная кислота**  $\text{H}_2\text{SnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (А III; В XIII). Соединение  $\text{H}_2\text{SnCl}_6$  (известно только в виде гидрата) представляет собою настоящую кислоту, что доказывается способностью его образовывать соли (см. работу № 165). *Способ Зейберта* (Seubert, Berl. Ber. 20, 1887, стр. 793). Оловохлористоводородную кислоту можно получить, в количестве, соответствующем формуле  $\text{H}_2\text{SnCl}_6$ , подействовав водой на безводное хлорное олово  $6\text{H}_2\text{O}$  и пропуская затем газообразный  $\text{HCl}$ . Жидкость при прибавлении воды нагревается слишком сильно, а поэтому следует предпочесть прибавление дымящей  $\text{HCl}$ , но одновременно должно быть прибавлено и необходимое количество воды. На 100 г  $\text{SnCl}_4$  следует взять 28,019 г  $\text{HCl}$  и 41,495 г  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{HCl}$  берется дымящая с уд. весом 1,2; при 15° она содержит 39,11%  $\text{HCl}$ . В 68,147 г дымящей соляной кислоты имеется 41,495 г воды и только 26,652 г  $\text{HCl}$ . Следовательно, должно быть введено еще 1,367 г  $\text{HCl}$ . Так как при прибавлении к хлорному олову дымящей  $\text{HCl}$  происходит разогревание и вследствие этого потеря хлористого водорода,  $\text{HCl}$  следует брать в избытке.

$\text{SnCl}_4$  и  $\text{HCl}$  смешивают в колбе при охлаждении и тотчас же пропускают сухой хлористый водород, при чем охлаждение можно прекратить. Реакцию можно считать законченной, когда прекратится поглощение газа. Так как из 100 г  $\text{SnCl}_4$  должно получиться 169,5 г  $\text{H}_2\text{SnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , можно убедиться в окончании реакции посредством взвешивания, считая концом реакции момент установления постоянного веса. При достаточном охлаждении жидкость застывает в бесцветные кристаллические листочки, которые плавятся между 9—20°; полученное вещество нагревают до плавления и выливают в баночку. Так как при обыкновенной температуре или при температуре выше 192° отщепляется некоторое количество хлористого водорода и, следовательно, создается давление, препарат рекомендуется заплавить в толстостенную стеклянную трубку.

$\text{H}_2\text{SnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  расплывается в высшей степени легко и дымит на воздухе очень сильно. При этом происходит реакция превращения в  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , протекающая наиболее легко в вакууме над  $\text{KOH}$ .

Надо добавить, что оловохлористоводородную кислоту можно получить, действуя  $\text{HCl}$  на  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллы хлорного олова расплываются при этом в гомогенную жидкость, которая обыкновенно застывает полностью при 0°:  $6(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) + 10\text{HCl} = \text{SnCl}_4 + 5(\text{H}_2\text{SnCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ . Следовательно, к препарату примешано хлористое олово.

165. **Оловохлористоводородный аммоний и калий** (В I). В обоих случаях дело сводится к тому, чтобы на раствор хлорного олова подействовать эквивалентным количеством раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{KCl}$ ; таким образом на одну молекулу  $\text{SnCl}_4$  надо взять две молекулы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{KCl}$ .

а) *Оловохлористоводородный аммоний* (Pinksalz)  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ . Готовят раствор хлорного олова, содержащий 60—70%  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и прибавляют к нему концентрированный теплый раствор, содер-

жащий по меньшей мере эквивалентное количество нашатыря. Это количество может быть превышено на 10%. Выпадает белый кристаллический порошок соли, который после полного охлаждения отсасывают и промывают возможно меньшим количеством холодной разбавленной  $\text{HCl}$ . Препарат сейчас же отжимают и сушат при обыкновенной температуре или при умеренном нагревании. Когда хотят получить кристаллы, растворяют  $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$  в 3 вес. ч. горячей воды и дают затем раствору испаряться при обыкновенной температуре.

Аммонийная соль оловохлористоводородной кислоты (Pinksalz) образует бесцветные или белые кубы и октаэдры или кристаллический белый порошок, который, улетучиваясь в виде пыли, сильно раздражает слизистые оболочки носа и глотки. Кристаллы растрескиваются при нагревании и возгораются с разложением. Соль растворяется в 3 ч. воды при  $14,5^\circ$ . При кипячении разбавленных растворов выпадает гидрат окиси олова; концентрированные растворы при кипячении не изменяются.

б) Оловохлористоводородный калий  $\text{K}_2\text{SnCl}_6$ . На концентрированный раствор хлорного олова (60—70%  $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ ) действуют концентрированным горячим раствором  $\text{KCl}$ , взятым в эквивалентном количестве. Если кристаллов выпадает мало, раствор осторожно концентрируют. Дальше работают, как описано в способе а). Соль образует октаэдры или ромбоэдры; на воздухе она не изменяется, при нагревании растрескивается. При прокаливании она разлагается, частично окисляясь воздухом. Из водных разбавленных растворов уже на холоду выпадает гидрат окиси, из концентрированных растворов ниже  $25^\circ$  кристаллизуется моногидрат, который образует прозрачные, устойчивые на воздухе, ромбические кристаллы.

## Свинец

Ранее был описан фосфорнокислый свинец (см. работу № 52).

166. Желтая окись свинца  $\text{PbO}$  (А XII; С I, VIII). Обыкновенная окись свинца, поступающая в продажу под названием *глетта*, получается при окислении свинца при высокой температуре. При застывании из расплавленного состояния она получается кристаллической; обыкновенно окись бывает окрашена в желто-красный цвет, иногда в желтый. Желтую окись свинца можно получить аморфной и кристаллической. Она представляет собою неустойчивую при обыкновенной температуре модификацию и постепенно переходит самопроизвольно в красную (Ruer, Ztschr. anorgan. Chemie, 50, 1906, стр. 274); при  $720^\circ$  она является, наоборот, более устойчивой формой, в которую переходит при этой температуре красная окись. Может быть, обе формы окиси свинца представляют собою полимеры.

а) Аморфная окись свинца (*массикот*). Название этого вещества происходит от слов *la masse* и *la côte*—край, потому что при трейбовании свинца в печи по краям образуется желтая окись свинца. Массикот получают, нагревая достаточно сильно гидрат окиси свинца или углекислый свинец, но при этом плавления следует избегать. Гидрат окиси свинца разлагается уже при  $140^\circ$ ,

углекислый свинец приблизительно при 400°. Плавится окись свинца при 880—906°. Температуру, при которой происходит разложение, следует сохранять постоянной довольно долго; беря отдельную пробу, устанавливают, выделилась ли вся вода или весь углекислый газ.

Массикот представляет собою аморфный, лимонно-желтый порошок; в воде он заметно не растворяется, но сообщает ей щелочную реакцию. В горячей щелочи растворяется. Из воздуха массикот медленно притягивает углекислый газ.

б) *Кристаллическая желтая окись свинца*. Это вещество получают главным образом двумя способами. Первый способ предложен Гейтером (Geuther, Lieb. Ann. 219, 1883, стр. 56). 7 вес. ч. КОН растворяют в 14 вес. ч. воды, нагревают раствор до кипения и прибавляют к нему 1 вес. ч. гидрата окиси свинца. Нагревают до полного растворения и быстро фильтруют. При медленном охлаждении фильтрата выпадают, начиная приблизительно с 75°, крупные, прозрачные кристаллические пластинки ромбической системы чисто желтого цвета и сильно блестящие. Аналогично получает этот препарат и Ditte (Ann. Chim. Phys. (5) 28, 1883, стр. 122). В 20—25%-ный раствор КОН вносят гидрат окиси свинца до насыщения. Затем нагревают и фильтруют горячую жидкость через стеклянную вату в сухой стакан. При медленном охлаждении выпадают желтые листовидные кристаллики; если раствор щелочи был слишком разбавлен, кристаллы окрашены в зеленовато-желтый цвет; при слишком концентрированном растворе они буровато-желтого цвета. В обоих случаях получается сначала плумбит щелочного металла:  $Pb(OH)_2 + 2KOH = Pb(OK)_2 + 2H_2O$ , который затем самопроизвольно разлагается:  $Pb(OK)_2 + H_2O = 2KOH + PbO$ .

*Испытание на чистоту*. Окись свинца должна растворяться в уксусной кислоте без остатка и без выделения газа. Она не должна содержать ни Cu, ни Fe, ни солей свинца, ни солей щелочных металлов.

167. *Сернистый свинец*  $PbS$  (A III, VII). Приблизительно насыщенным водный раствор свинцового сахара  $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$  или азотнокислого свинца  $Pb(NO_3)_2$ , при обыкновенной температуре, насыщают газообразным  $H_2S$ . Выпадает черный (несколько буроватый) осадок. Пробу фильтрата испытывают на полноту осаждения (выделяют посредством кипячения  $H_2S$ , прибавляют разбавленной  $H_2SO_4$ ; выпадает белый  $PbSO_4$ ). Осадку дают осесть, сливают раствор и промывают посредством декантации сероводородной водой, фильтруют и снова промывают при отсасывании чистой водой. Осадок сушат при 100°.

Сернистый свинец растворяется в разбавленной горячей  $HNO_3$ , плавится при 930° и при этом частично испаряется.

168. *Хлористый свинец*  $PbCl_2$  (A I, IX, XII). Готовят при низкой температуре почти насыщенный раствор уксуснокислого или азотнокислого свинца и осаждают, сохраняя низкую температуру, эквивалентным количеством конц.  $HCl$  или концентрированным раствором  $NaCl$ . Выпадает  $PbCl_2$  в виде белого кристаллического порошка. Дают осесть, сливают жидкость и взбалтывают с небольшим количеством ледяной воды. После нового отстаивания и



декантации  $\text{PbCl}_2$  кипятят с водой, которую берут в количестве, необходимом для растворения при нагревании (100 ч. воды растворяют при  $100^\circ$   $3\frac{1}{3}$  ч.  $\text{PbCl}_2$ ). Когда все растворится, раствору дают медленно охлаждаться. Выпадают блестящие ромбические иглы  $\text{PbCl}_2$ , которые отсасывают после полного охлаждения раствора. Если осаждали соляной кислотой, промывать осадок лучше всего спиртом. Осадок, полученный посредством осаждения раствором поваренной соли, следует промывать возможно малым количеством ледяной воды или перекристаллизовывать из горячей воды.

$\text{PbCl}_2$  весьма мало растворим в холодной воде; в кипящей воде растворяется в четыре раза больше хлористого свинца, чем при  $0^\circ$ . Лучше, чем в воде,  $\text{PbCl}_2$  растворяется в растворах хлористых солей, в горячей конц.  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$ . В абсолютном спирте или эфире  $\text{PbCl}_2$  практически не растворим. При  $510^\circ$  хлористый свинец плавится и застывает из расплавленного состояния в виде кристаллической массы. Если плавление происходит при свободном и продолжительном доступе воздуха соль превращается частично в основную и окрашивается в желтоватый цвет. Приблизительно при  $900^\circ$  она испаряется.

169. **Азотнокислый свинец**  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (А I, VIII, X, XI). Исходят из свинца или окиси свинца (можно брать и углекислый свинец). Свинец растворяют, нагревая его с конц.  $\text{HNO}_3$ . При охлаждении  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  выпадает в виде белого кристаллического порошка; в случае избытка конц.  $\text{HNO}_3$  весь свинец переходит в осадок. Окись свинца растворяют при нагревании в 30%-ной  $\text{HNO}_3$ , а  $\text{PbCO}_3$  в холодной разбавленной  $\text{HNO}_3$ . Раствор (если нужно, его фильтруют) концентрируют и преципитируют или дают ему кристаллизоваться; в последнем случае обыкновенно получают молочнобелые непрозрачные кристаллы. Из разбавленных слабо кислых растворов азотнокислого свинца выпадают при медленном испарении при обыкновенной температуре бесцветные, прозрачные, очень блестящие и сильно светопреломляющие мелкие кристаллы. Препарат очищают, если это необходимо, перекристаллизовывая его из горячей воды.

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  кристаллизуется в виде кубов и октаэдров, часто в виде комбинаций. Односторонне развитые крупные кристаллы имеют часто на той плоскости, на которой они лежат, рисунок, похожий на железный крест. Соль довольно легко растворяется в воде, раствор имеет кислую реакцию. В спирте и конц.  $\text{HNO}_3$  соль нерастворима. Сухая соль выше  $375^\circ$  плавится с разложением  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{PbO} + \text{O} + 2\text{NO}_2$ . Испытывают соль, главным образом на присутствие меди.

170. **Средняя и основная углекислая соль свинца** (А III; В IX, XIII).

а) *Средняя углекислая соль свинца*  $\text{PbCO}_3$ . Раствор азотнокислого или уксуснокислого (свинцовый сахар) свинца осаждают избытком, углекислых или кислых углекислых щелочей, не содержащих хлористой и сернокислой соли. При осаждении избегают сильного нагревания, потому что  $\text{PbCO}_3$  при кипячении с водой медленно превращается в основную соль. При работе с избытком нейтральных углекислых щелочей всегда вместе с преобладающим количеством средней соли получается и некоторое количество основного углекислого свинца.

Чтобы очистить углекислые щелочи, можно на разбавленный их раствор подействовать несколькими см<sup>3</sup> раствора свинцового сахара. При этом сернокислая соль щелочного металла удаляется полностью, хлористая частично, нерастворимый же PbSO<sub>4</sub> и трудно растворимый PbCl<sub>2</sub> осаждаются вместе с PbCO<sub>3</sub>. Если работа велась со средней углекислой солью, очищать можно при кипячении; в случае же двууглекислой соли можно работать на холоду. Фильтрат служит в этом случае для осаждения PbCO<sub>3</sub>.

Уравнение реакции:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaNO}_3 + \text{PbCO}_3$  или  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaHCO}_3 = 2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{PbCO}_3$ . Для получения 100 г PbCO<sub>3</sub> надо взять следующие эквивалентные количества: 123,95 г Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> или 141,95 г Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O; 39,67 г Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 62,89 г NaHCO<sub>3</sub>; приблизительно 44 г продажного углекислого аммония.

Раствор углекислой соли, которую берут в избытке, равном 10 — 20 %, вносят при помешивании в раствор соли свинца. Выпавшему осадку дают осесть, отделяют раствор декантацией и промывают осадок теплой, но не кипящей водой посредством декантации. Наконец, отсасывают и сушат при температуре не выше 100°, а лучше между листами фильтровальной бумаги при обыкновенной температуре. На протяжении всей работы следует следить за тем, чтобы в воздухе не было H<sub>2</sub>S, потому что все соли свинца очень легко реагируют с H<sub>2</sub>S и окрашиваются в желтый, бурый и черный цвета. Углекислый свинец имеет вид белого порошка, который в воде, даже содержащей CO<sub>2</sub>, практически нерастворим; при действии же горячей воды PbCO<sub>3</sub> постепенно превращается в основную соль. В уксусной кислоте он должен растворяться нацело. Если слабо азотнокислый раствор был нацело осажден сероводородом, фильтрат не должен давать осадка при пересыщении раствором соды.

б) *Основная углекислая соль свинца, свинцовые белила.* Состав соли в идеальном случае может быть выражен формулой 2PbCO<sub>3</sub>, Pb(OH)<sub>2</sub>. Так называемый *французский способ*. Сначала готовят свинцовый уксус (liquor plumbi acetici немецкой фармакопеи, 5 изд. стр. 323). Для этой цели 3 ч. свинцового сахара Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, растирают с одной частью глета PbO, прибавляют 1/2 ч. воды и нагревают смесь в закрытом сосуде на водяной бане до тех пор, пока она не сделается равномерно белой или красновато-белой. После этого прибавляют постепенно 9 1/2 ч. воды; должно произойти полное или почти полное растворение. Дают осадку осесть в герметически закрывающемся сосуде, вообще во время всей работы должен быть устранен по возможности доступ воздуха, потому что при действии углекислого газа воздуха будет выпадать PbCO<sub>3</sub>. После выпадения осадка его быстро отфильтровывают. Свинцовый уксус содержит основной уксуснокислый свинец, для которого предложены были разные формулы, например, 2Pb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> + Pb(OH)<sub>2</sub> или (CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>Pb<sub>2</sub>OH или 2CH<sub>3</sub>COOPbOH·Pb(OH)<sub>2</sub> и т. д. Если мы примем последнюю формулу, реакция может быть выражена уравнением  $21[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + 12\text{PbO} = 20\text{CH}_3\text{COOPbOH} + 31\text{H}_2\text{O} + 11[2(\text{CH}_3\text{COO})\text{Pb}(\text{OH}) \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$ , и выход свинцового уксуса составит по теории 23,83 % основной уксуснокислой соли;

содержание окиси свинца 19,75%. В свинцовый уксус пропускают чистый углекислый газ до прекращения выделения осадка:  $[2\text{CH}_3\text{COORbON} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2] + 2\text{CO}_2 = 2\text{CH}_3\text{COOH} + [2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2]$ . Дают осадку осесть, промывают горячей водой, отсасывают и сушат при 100°. Выход составляет 70—80% теоретического. Из 100 г свинцового уксуса должно получиться по теории 22,9 г свинцовых белил.

Свинцовые белила представляют собою белый аморфный порошок; в воде он едва растворим, в уксусной кислоте растворяется, давая прозрачный раствор. Так как при осаждении углекислого свинца из свинцового уксуса действием углекислого газа выделяется свободная уксусная кислота, осаждение бывает неполным.

171. **Двуокись свинца**  $\text{PbO}_2$  (А III, IV, IX) (называется также перекисью свинца). Для получения двуокиси свинца мокрым путем имеются три главных способа: 1. Осаждают раствор свинцового сахара хлорной известью. 2. Осаждают раствор свинцового сахара содой и пропускают хлор. 3. Пропускают хлор в раствор плумбита натрия. Во всех трех случаях  $\text{PbO}_2$  получают в виде темнубурого порошка, который промывают посредством декантации горячей водой, отсасывают и сушат в сушильном шкафу.

а) *Способ Бётгера (Böttger)*. В 100 см<sup>3</sup> воды растворяют 50 г свинцового сахара. Затем растирают 100 г хлорной извести в ступке со 100 см<sup>3</sup> воды в однородную смесь, прибавляют еще 150 см<sup>3</sup> воды, фильтруют через гладкий фильтр и промывают небольшим количеством воды. Раствор свинцового сахара нагревают до кипения, после чего постепенно прибавляют раствор хлорной извести и, наконец, кипятят до исчезновения запаха уксусной кислоты. Проба фильтрата при кипячении с раствором хлорной извести не должна давать никакого осадка. Уравнение реакции:  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2[\text{CaClClO} \cdot \text{H}_2\text{O}] = \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 + \text{PbO}_2$ ;  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{O} + 2\text{CH}_3\text{COOH}$ . Если бы состав хлорной извести в точности соответствовал формуле  $\text{CaCl}_2\text{O}$ , на 50 г свинцового сахара было бы необходимо взять 38,229 г хлорной извести; хлорной извести, содержащей 35% активного хлора, нужно взять 53,5 г. Мы берем 100 г, следовательно, работаем с большим избытком. Выход 90—98%.

б) *Свинцовый сахар, сода и хлор*. Свинцовый сахар и соду растворяют в отдельных стаканах в воде, растворы, если необходимо, фильтруют, нагревают до кипения и смешивают в колбе. Получается густая масса, главной составной частью которой является основной углекислый свинец. После охлаждения в эту густую массу пропускают хлор. Через час берут пробу фильтрата и испытывают на полноту осаждения. Если полнота осаждения достигнута, нагревают колбу на водяной бане и дают осадку осесть. Декантируют и обливают осадок 24—25%-ной  $\text{HNO}_3$  (на 100 г свинцового сахара берут 100 см<sup>3</sup> кислоты). При этом разлагается оставшийся углекислый свинец еще в некотором количестве  $\text{PbCO}_3$ . После продолжительного взбалтывания сливают раствор и промывают горячей водой. Уравнения реакции:  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 =$

$= 2\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{PbCO}_3$ ;  $\text{PbCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{HCl} + \text{PbO}_2$ ;  
 $2\text{NaCH}_3\text{COO}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{HCl} + 2\text{NaCl} + 2\text{CH}_3\text{COOH}$ . На 100 г свинцового, сахара по теории, надо 27,95 г  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; берется же 30—35 г. Выход 90—95%.

с) *Плумбит натрия + хлор*. 100 г свинцового сахара растворяют в 500  $\text{см}^3$  воды и прибавляют к этому раствору 500  $\text{см}^3$  20%-ного раствора  $\text{NaOH}$  (уд. веса 1,227) при нагревании. Получается сильно щелочной раствор плумбита натрия, более или менее мутный. После охлаждения пропускают хлор до тех пор, пока в пробе фильтрата свинца уже не будет. Во время пропускания хлора часто взбалтывают. Уравнения реакции:  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{NaOH} = 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{Pb}(\text{OH})_2$ ;  $\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Pb}(\text{ONa})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Pb}(\text{ONa})_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{PbO}_2$ . По теории на 100 г свинцового сахара необходимы 4,2 г  $\text{NaOH}$ ; но в 500  $\text{см}^3$  20%-ного раствора  $\text{NaOH}$  содержится 122,7 г  $\text{NaOH}$ . Этот избыток щелочи и присутствие поваренной соли делают промывание осадка более затруднительным. Выход 80—90%.

$\text{PbO}_2$  не растворяется в разбавленной  $\text{HNO}_3$  на холоду, но, если прибавить  $\text{NaNO}_2$ , происходит растворение, и раствор делается прозрачным:  $\text{PbO}_2 + \text{NaNO}_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Кроме этой пробы на чистоту, делают еще пробу на присутствие хлористой соли, сернокислой, азотнокислой, на присутствие марганца, меди, при способе а) на кальций, при способе б) и с) на едкие щелочи.

172. **Свинцовохлористоводородный аммоний**  $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_6$  (А III; С I, VI). Двуокиси свинца соответствует четыреххлористый свинец  $\text{PbCl}_4$  и хлоргидрат этого соединения  $\text{PbCl}_4 \cdot 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{PbCl}_6$ , называемый также свинцовохлористоводородной кислотой. Известна аммониевая соль этой кислоты, которая, по Friedrich'у, готовится следующим образом.

30 г чистого хлористого свинца вносят в 600 г дымящей  $\text{HCl}$ , и пропускают хлор при 10—15°. Получается темножелтая прозрачная жидкость, содержащая  $\text{H}_2\text{PbCl}_6$ . Если некоторое количество  $\text{PbCl}_2$  осталось нерастворенным, добавляют  $\text{HCl}$  и снова пропускают хлор. Когда раствор сделается совершенно прозрачным, к нему прибавляют раствор нашатыря (растворяют 12 г нашатыря в 120  $\text{см}^3$  воды). Раствор нашатыря и желтую жидкость, содержащую  $\text{H}_2\text{PbCl}_6$  охлаждают льдом и при охлаждении смешивают. Выпадает желтый с зеленоватым оттенком кристаллический осадок. Через четверть часа сливают раствор и отсасывают осадок через охлаждаемую воронку, промывают охлажденными льдом абсолютным спиртом или содержащую хлор соляную кислоту, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат на воздухе. Получают приблизительно 30 г соли, что составляет 72,2%.

Соли не гигроскопична, но водою она сейчас же разлагается на  $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl}$ . При нагревании сухой соли, начиная со 120° происходит разложение ее на хлор, нашатырь и хлористый свинец. Если свинцовохлористоводородный аммоний внести в холодную как лед, концентрированную серную кислоту, выпадают желтые капельки  $\text{PbCl}_4$  очень неустойчивого соединения.

## Сурьма

**173. Трехокись сурьмы**  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (А IX; В IV; С II). Окись сурьмы получают сухим способом, сжигая металлическую сурьму. Сурьма испаряется при накаливании до красного каления; пары загораются на воздухе и сгорают бледным пламенем в белый дым. Этот последний конденсируется на холодных частях прибора в виде блестящих ромбических игл. Реакцию ведут в неплотно закрытом тигле, который нагревают на паяльной горелке. В верхней его части происходит конденсация пара. Почти всегда при этой реакции получается еще некоторое количество четырехокси сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Выход приблизительно 90%.

При получении препарата мокрым способом исходят из солянокислого и виннокислого раствора треххлористой сурьмы или из водного раствора винного камня  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Sb}(\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{K} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Раствор осаждают аммиаком или содой.

Твердую треххлористую сурьму растворяют в соляной кислоте, к которой на каждый г  $\text{SbCl}_3$  прибавляют 0,5—0,6 г винной кислоты. Таким образом получают солянокислый раствор сурьмяновинной кислоты  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Sb}(\text{O}) \text{COOH}]_2$ , который можно сильно разбавить. Можно также применять раствор треххлористой сурьмы, приготовленный, как указано в работе № 174, из сернистой сурьмы. Раствор переносят в чашку, которая должна быть наполнена менее чем на половину, нагревают и прибавляют, продолжая нагревать постепенно прозрачный раствор соды:  $2\text{SbCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 6\text{NaCl} + 3\text{CO}_2 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ . Количество соды должно быть рассчитано таким образом, чтобы она нейтрализовала всю свободную кислоту и еще присутствовала в умеренном избытке. После окончания прибавления соды кипятят до полного выделения углекислого газа; раствор над осадком должен иметь щелочную реакцию. Дают осесть, сливают раствор и кипятят с водой до тех пор, пока сливаемая вода не будет больше давать щелочную реакцию и не будет содержать поваренную соль. После этого фильтруют, испытывают осадок на содержание  $\text{NaCl}$  и промывают, если это необходимо, горячей водой, после чего сушат в паровом сушильном шкафу. Выход 85—90%.

$\text{Sb}_2\text{O}_3$ —тонкий белый порошок, который должен растворяться в теплой соляной кислоте или в растворе винной кислоты, давая прозрачный раствор. Плавится при красном калении, при более высокой температуре испаряется, при нагревании на воздухе получается  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ . Если треххлористая сурьма, служившая исходным веществом для получения препарата, содержала хлорное железо, окись сурьмы также будет содержать железо.

**174. Трехсернистая сурьма**  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (В VII, XII). Соединение это образует две модификации, одну темносерую, почти черную, кристаллическую, которая имеется в природе (сурьманный блеск, антимонит) и другую—оранжевокрасную, аморфную; первая модификация получается сухим способом, вторая—мокрым способом.

а) *Кристаллическая*  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Сплавляют сурьму с серой. 1 г сурьмы по теории соответствует 0,4 г серы. Если сера будет взята в избытке, этот избыток по окончании реакции следует

удалить испарением. Смесь, растертую в тонкую пыль, быстро сплавляют в тигле. Выход 90%.

Черную сернистую сурьму можно получить из красной, нагревая ее в токе азота, углекислого газа или сероводорода до 210—220°. В этом случае можно работать и в тигле Розе.

Расплавленная *черная сернистая сурьма* застывает в лучисто-кристаллическую массу; она окрашена в темносерый цвет и имеет металлический блеск в то время, как в порошке она черного цвета. Температура плавления 540—550°; при сильном красном калении происходит испарение.

б) *Аморфная*  $Sb_2S_3$ . Красную сернистую сурьму получают, осаждая раствор треххлористой сурьмы сероводородом или серноватистокислым натрием. Осаждают всегда из раствора, содержащего винную кислоту, потому что без прибавления винной кислоты получается некоторое количество сульфохлорида (например,  $Sb_2S_2Cl_4$ ), который не реагирует до конца с сероводородом и не может быть полностью удален посредством промывания.

Готовят раствор, в котором на каждый 1 г треххлористой сурьмы имеются 8 г концентрированной соляной кислоты и 4 г винной кислоты. Этот раствор вливают в колбу, нагревают его приблизительно до 50° и пропускают сероводород. Нагревание способствует образованию более зернистого и хорошо фильтрующегося осадка. Но температуру не следует повышать слишком сильно, потому что в этом случае осадок трехсернистой сурьмы будет окрашен не в такой яркий красный цвет, а в более коричневатый. Чтобы определить, окончено ли осаждение, берут пробу фильтрата и испытывают ее на содержание сурьмы. Если фильтрат не содержит более сурьмы, дают осадку осесть, сливают раствор и промывают декантацией горячей водой до полного удаления кислоты, отсасывают и испытывают на присутствие винной кислоты (при осаждении из раствора рвотного камня остается некоторое количество виннокислой соли); если таковая присутствует, промывают еще—сначала слабым раствором поташа, а затем чистой водой. Отсосанный осадок переносят на пористую пластинку (например, на неглазурованную фарфоровую тарелочку) и сушат при обыкновенной температуре на воздухе или в вакуум-эксикаторе. Когда высушивание хотят ускорить, отсосанный осадок сначала промывают спиртом, спирт вытесняют эфиром и, наконец, дают эфиру свободно испаряться, оставляя вещество на воздухе. Высушивания при нагревании следует избегать, потому что как только препарат высохнет, он сейчас же начинает окрашиваться в темный цвет. При правильном приготовлении сухой препарат представляет собой сухой порошок, окрашенный в красивый оранжевый цвет; он более реакционноспособен, чем кристаллическая форма. При продолжительном кипячении с водой он превращается частично в трехокись. Выход 80—90%.

Чтобы получить *сурьмянистую киноварь*, по Strohl'ю поступают следующим образом. Растворяют 5 вес. ч. треххлористой сурьмы в 25 г воды. К этому раствору прибавляют раствор 6 г серноватистокислого натрия ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ) в 25  $cm^3$  воды. Смесь нагревают до кипения, выпадает сурьмянистая киноварь:  $2SbCl_3 + 9Na_2S_2O_3 =$

$= \text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 + 6\text{NaCl}$ . Цвет этого препарата походит на цвет возогнанной киновари. Осадок промывают сначала разбавленной  $\text{HCl}$  для удаления примеси хлорокиси; затем следует обычное промывание водой и, наконец, высушивание при  $100^\circ$ . Иногда препарат содержит еще серу, почему его после высушивания экстрагируют  $\text{CS}_2$ .

175. Треххлористая сурьма  $\text{SbCl}_3$  (А III; В VI; С II).  $\text{SbCl}_3$  получают при взаимодействии сурьмы и хлора, при разложении сернистой сурьмы  $\text{HCl}$ , а также при растворении  $\text{SbCl}_3$  в  $\text{HCl}$ . Препарат очищают посредством дистилляции и возгонки.

а) Из сернистой сурьмы. Чаще всего применяют природную сернистую сурьму (сурьмяной блеск, антимонит). Ее растирают в возможно тонкий порошок, после этого отмучивают и наконец нагревают с конц. соляной кислотой:  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{SbCl}_3$ . На 1 г  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , по теории, необходимы 0,64 г  $\text{HCl}$ , получается 1,34 г  $\text{SbCl}_3$ , 100 г порошкообразного сурьмяного блеска обливают в большой чашке 500 см<sup>3</sup> технической  $\text{HCl}$  с уд. весом  $= 1,15$  (29,57%  $\text{HCl}$  в случае чистой кислоты). Происходит вспенивание, и выделяется сероводород. Когда выделение  $\text{H}_2\text{S}$  прекратится, нагревают и прибавляют на кончике ножа хлорноватокислого калия или несколько см<sup>3</sup> 27—28%-ной  $\text{HNO}_3$ . Время от времени выделяющиеся пары испытывают на содержание  $\text{H}_2\text{S}$  при помощи свинцовой бумажки. Если появляется бурое окрашивание, прибавляют приблизительно 20 см<sup>3</sup> технической  $\text{HCl}$ ; если после этого не происходит более выделения  $\text{H}_2\text{S}$ , реакцию можно считать оконченной. При нагревании никогда не должно происходить продолжительного кипения. Осадку дают осесть и сливают раствор через фильтр из стеклянной ваты в выпаривательную чашку, которую ставят на паровую или водяную баню. Осадок также переносят на фильтр; обыкновенно фильтрат приходится профильтровывать через один и тот же фильтр несколько раз, прежде, чем он сделается прозрачным. После этого прибавляют фильтрат к главной массе вещества, находящейся в чашке, и выпаривают до маслянистого состояния; испаряется вода и хлористый водород. Иногда при выпаривании выпадают белые кристаллики  $\text{PbCl}_2$ ; в этом случае после охлаждения следует еще раз профильтровать. В противном случае, следует сейчас же горячий сиропообразный раствор перелить в реторту, которая должна быть наполнена самое большее на половину. Целесообразно бросить в жидкость несколько кусочков стекла (капилляры или бусы), чтобы при нагревании не было сильных толчков. Реторту соединяют с коротким холодильником, который соединяют с приемником. Нагревают медленно и равномерно. Сначала перегоняется только соляная кислота, а затем небольшими количествами треххлористая сурьма. Когда температура поднимется до  $120-180^\circ$  и содержимое реторты сильно убавится, жидкость переливают в ректификационную колбу соответствующей величины со вставленным термометром и соединяют ее посредством тонкостенной, не очень длинной трубки с приемником. Если во время дистилляции температура поднимется до  $215-220^\circ$ , это будет указывать на то, что остаток состоит из хлористой сурьмы, и во многих случаях им пользуются без дальнейшей очистки; при охлаждении он засты-

вает в похожую на масло, мягкую, белую, кристаллическую массу. Выход приблизительно 80%. О дальнейшей очистке (см. в способе с). Солянокислый дестиллят с того момента, как он будет давать при разбавлении водой реакцию гидролиза, собирают отдельно; по окончании работы из него осаждают водой хлорокись сурьмы.

Вместо сурьмяного блеска для работы можно взять чистую осажденную сернистую сурьму (серую или красную); препарат получается более чистый и выход лучше. В этом случае берут двойное, по сравнению с теоретическим, количество чистой  $\text{HCl}$ , не слабее 25%.

б) *Из сурьмы. Способ Генсгена* (Hensgen, 1890). Трубку приблизительно 15 мм ширины и 60—70 см длины (тонкостенную, она может и не быть тугоплавкой) вытягивают на одном конце так, чтобы получить трубку приблизительно 8 мм в просвете. Этот конец сгибают под углом приблизительно  $135^\circ$ , делают в узком месте рыхлую пробку из стеклянной ваты и насыпают в широкую трубку, по крайней мере до половины ее длины, кусочки сурьмы величиной с боб. Узкий конец трубки соединяют при помощи пробки герметично с горлом перегонной колбы, объемом на 500 см<sup>3</sup>. Через вводную трубку колбы вводят хлор. Хлор сейчас же реагирует с сурьмой; при этом выделяется такое количество тепла, что получающаяся треххлористая сурьма плавится и стекает по каплям в колбу. Часть треххлористой сурьмы превращается при действии избытка хлора в жидкую пятихлористую сурьму. Ток хлора регулируют таким образом, чтобы из широкой трубки не выделялось свободного хлора. Когда сурьмы остается уже немного, работу прерывают, убирают трубку и бросают в колбу кусочек сурьмы, при чем, в случае необходимости, содержимое колбы поддерживают посредством слабого нагревания в жидком состоянии; через некоторое время прибавляют на кончике ножа еще порошок сурьмы, но делают это осторожно, потому что иногда происходит воспламенение и сильное разогревание. Повторным прибавлением сурьмы достигается двоякая цель: 1) восстанавливается пятихлористая сурьма:  $3\text{SbCl}_5 + 2\text{Sb} = 5\text{SbCl}_3$  и 2) хлорное железо превращается в нелетучую хлористую соль:  $3\text{FeCl}_3 + \text{Sb} = \text{SbCl}_3 + 3\text{FeCl}_2$ . Когда реакция закончится, колбу закрывают пробкой с термометром и перегоняют, как описано в способе с). Выход 90—95%.

с) *Дистилляция и дальнейшая очистка*. Перегонную колбу, снабженную термометром, в которой находится треххлористая сурьма, соединяют или с умеренно длинной тонкостенной трубкой и приемником, или непосредственно с приемником, конечно не герметично. Если к треххлористой сурьме не была еще прибавлена сурьма для восстановления  $\text{FeCl}_3$  (см. способ б), это может быть сделано теперь. Можно также производить фракционированную перегонку: в первой фракции находится, обыкновенно почти все присутствовавшее хлорное железо. Перегонка происходит при  $216—233^\circ$ , поэтому колбу лучше всего поставить на воздушную баню (например, из асбестового картона), чтобы легче достигнуть желаемой температуры, и чтобы нагревание колбы производилось равномерно.  $\text{SbCl}_3$ , застывающую уже в отводной трубке и в трубке



холодильника, расплавляют, осторожно нагревая так, чтобы она стекала в приемник. Когда хотят получить  $\text{SbCl}_3$  в виде хорошо образованных кристаллов, перегонку производят из дистилляционной колбы объемом на 0,5—1 л, следя за тем, чтобы половина колбы оставалась совершенно свободной от  $\text{SbCl}_3$ . Колбу эту помещают на кольцо водяной бани таким образом, чтобы горло ее было косо направлено вниз, а свободная часть колбы вверх. Горло колбы соединяют герметично с небольшим приемником, отводную трубку соединяют также герметично с хлоркальциевой трубкой, чтобы воздух, попадающий в колбу, был совершенно сухой. Верхнюю часть колбы охлаждают, проще всего, положив на нее влажный лоскуток (например, фильтровальной бумаги), который часто смачивают холодной водой. Нагревают водяную баню до кипения так, чтобы пар охватывал нижнюю часть колбы, в которой находится  $\text{SbCl}_3$ . Происходит медленная возгонка хлористой сурьмы, и в верхней холодной части колбы осаждаются красивые бесцветные или белые иглы  $\text{SbCl}_3$ , в то время как менее летучие примеси остаются в осадке. Иногда пары выделяются из колбы и сгущаются в приемнике. По окончании возгонки дают охладиться, убирают осторожно приемник и хлоркальциевую трубку, вынимают колбу из водяной бани, сушат ее и высыпают, осторожно постукивая, кристаллы через горло в баночку. Возгонка вообще говоря, может быть прервана во всякое время и затем снова продолжена; во время перерыва следует присоединять хлоркальциевую трубку.

$\text{SbCl}_3$  очищают, перекристаллизовывая ее из  $\text{CS}_2$ .

*Свойства треххлористой сурьмы.* Бесцветные, большую частью игольчатые, ромбические кристаллы, слабо дымящие во влажном воздухе. Температура плавления  $72-73,8^\circ$ , температура кипения  $216-233^\circ$ . Расплавляется во влажном воздухе и обугливает многие органические вещества, при чем окрашивается в красноватый, буроватый и, наконец, в черный цвет. Действует на кожу разъедающе. 1 вес. ч.  $\text{SbCl}_3$  растворяется в 0,08—0,12 вес. ч. воды; при большем количестве воды происходит гидролиз и получается хлорокись сурьмы. В растворе винной кислоты и в соляной кислоте легко растворяется; растворяется в горячем спирте, в горячем сероуглероде (при этом получается как будто некоторое количество хлористой серы), в хлороформе и ацетоне.

**176. Пятиокись сурьмы  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (А IV, XII; В IX).** Сурьму, растертую в возможно тонкий порошок (например, так называемую сурьмяную чернь, представляющую осажденную сурьму) нагревают с конц.  $\text{HNO}_3$  до тех пор, пока новое прибавление  $\text{HNO}_3$  уже не будет вызывать реакции  $\text{Sb} + 5\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + 5\text{NO}_2 + \text{HSbO}_4$  (ортосурьмяная кислота). Жидкость выпаривают на водяной бане досуха, приливают еще  $\text{HNO}_3$  и снова выпаривают. После этого нагревают на песчаной бане при  $275^\circ$  до разложения кислоты:  $2\text{H}_3\text{SbO}_4 = 3\text{H}_2\text{O} + \text{Sb}_2\text{O}_5$ . Если сурьма для работы была взята нечистая, то, конечно, и полученная из нее  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  будет также содержать примеси. Поэтому лучше приготовить из сурьмы  $\text{SbCl}_3$ , влить ее в 20—25-кратное весовое количество холодной воды, и осадок, после того как он осядет, отфильтровать и промыть. Но,

так как, вообще говоря, соль легко переходит, когда будет отмыта вся соляная кислота, в коллоидный раствор, промывание не следует доводить до конца. Осадок (сурьмяную кислоту) сушат и обезвоживают сначала в сушильном шкафу, а затем на песчаной бане при 275°. Работу можно считать оконченной, когда будет достигнут постоянный вес (Vapino).

Бледножелтый порошок во влажном состоянии окрашивает синий лакмус в красный цвет. Растворяется в конц. HCl. Не плавится, но, начиная с 300°, разлагается:  $\text{Sb}_2\text{O}_5 = \text{Sb}_2\text{O}_4 + \text{O}$ ; с большой скоростью эта реакция идет только при 800°.

#### 177. Пятисернистая сурьма (золотая сера) $\text{Sb}_2\text{S}_5$ (А II; В X).

Готовят раствор сульфосурьмянокислого натрия (соль Schlippe) и разлагают его кислотой. Приготовление раствора из  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  описано в работе № 178 так же, как получение натриевой соли сульфосурьмяной кислоты  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Когда исходят из соли Schlippe, ее растворяют в четверном по весу количестве воды при обыкновенной температуре и, если это необходимо, фильтруют. Фильтрат разбавляют таким количеством воды, чтобы получился 3—6%-ный раствор. Разбавляют и раствор, который готовят из сернистой сурьмы. Затем раствор соли сульфосурьмяной кислоты вливают в 4—5%-ную серную кислоту, находящуюся в закрывающейся склянке; серной кислоты берут на 20—25% больше, чем следует по теории:  $2(\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Sb}_2\text{S}_5 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{S} + 18\text{H}_2\text{O}$ . Во время разложения следует охлаждать. Когда выделение  $\text{H}_2\text{S}$  будет окончено, закрывают склянку и оставляют ее стоять в темноте. Затем сливают или отделяют при помощи сифона отстоявшуюся жидкость и промывают  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  холодной водой посредством декантации до удаления серной кислоты и сернокислой соли (для этой цели можно применить 1%-ный раствор соды, которую затем следует отмыть водой). Промытый осадок отсасывают и сушат между листами фильтровальной бумаги или в эксикаторе без доступа света. Высшая допускаемая температура 50°. Осадок, растертый в порошок, должен быть окрашен в огненнокрасный цвет; некоторое количество присутствующей серы удаляют сероуглеродом. Выход 90—95%.

В последнее время неоднократно указывалось на то, что пятисернистая сурьма, приготовленная вышеописанным способом, в действительности представляет собою  $\text{Sb}_2\text{S}_4$  (Klenke, Short и Shorpe) или смесь  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{Sb}_2\text{S}_5$  (Twiss) или  $\text{Sb}_4\text{S}_7$ . Kirchhof различает оранжевую  $\text{Sb}_2\text{S}_4$  или  $\text{Sb}_4\text{S}_7$  и темную карминово-красную  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (сурьмяная киноварь). Чистая золотая сера, по данным этого автора, представляет собою  $\text{Sb}^{\text{III}}(\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4)$ , т. е. сурьмяную соль сульфосурьмяной кислоты и получается по уравнению  $2\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 6\text{HCl} = 6\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{S} + (\text{Sb}_2\text{S}_4 + \text{S})$ ; получающаяся смесь  $(\text{Sb}_2\text{S}_4 + \text{S})$  содержит 8% S и имеет в среднем формулу  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ . Если при разложении натриевой соли сульфосурьмяной кислоты соляной кислотой получается сурьмяная кислота, она восстанавливается выделяющимся сероводородом так, что в осадке будет  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Золотая сера, почти не содержащая свободной серы, получается при реакции  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + \text{SbCl}_3 = 3\text{NaCl} + \text{Sb}_2\text{S}_4$  (Ztschr. f. anorgan. Chemie 112, 1920, стр. 67; 114, 1920, стр. 266; Chem. Zentralbl. 1922, I, стр. 916; III, стр. 813).

**Свойства.** Оранжевокрасный порошок; более крупные куски окрашены в буровато-красный цвет. Имеет слабый запах, сладкий вкус. Во влажном состоянии, особенно на воздухе, неустойчива и изменяется уже при обыкновенной температуре. При 100—110° теряет всю воду, при чем на воздухе происходит частичное окисление; начиная со 120°, отщепляется сера. Изменяется при действии света. При 170° получается черно-серая, содержащая серу, трехсернистая сурьма.

178. Натриевая соль сульфосурьмяной кислоты (соль Schlippe)  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . (B V, VII, XII; C I). Эта соль была получена впервые Schlippe в 1821 г. (сухим способом). Он сплавлял сурьмяный блеск с  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и углем, обрабатывал сплавленное вещество водой и кипятил водную вытяжку с серой (молекулярные количества были приблизительно:  $5\text{Sb}_2\text{S}_3 + 24\text{Na}_2\text{SO}_4 + 70\text{C} + 13\text{S}$ ). Затем эта соль была получена Mitscherlich'ом (1840) мокрым способом. Он кипятил сурьмяный блеск с раствором соды, избытком извести и серы (количества:  $10\text{Sb}_2\text{S}_3 + 21\text{Na}_2\text{CO}_3 + 44\text{CaO} + 19\text{S}$ ). Liebig работал по тому же способу, но брал другие количественные соотношения ( $2\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 6\text{CaO} + 2\text{S}$ ).

В настоящее время, когда требуется получить соль, вместо  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaO}$  берут едкий натр. Количества реактивов берутся при этом следующие: на 100 г  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  берут 18—19 г  $\text{S} + 46—125$  г  $\text{NaOH}$ . По уравнению реакции:  $4\text{Sb}_2\text{S}_3 + 8\text{S} + 18\text{NaOH} = 5\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 3\text{NaSbO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$  надо было бы взять: 100 вес. ч.  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 18,9$  вес. ч.  $\text{S} + 53$  вес. ч.  $\text{NaOH} = 177$  вес. ч. ( $\text{Na}_3\text{SbS}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ). Если  $\text{NaOH}$  берется больше, чем это необходимо для образования соли, избыток его не входит в реакцию и делает раствор сильно щелочным, но щелочная реакция благоприятна для увеличения устойчивости соли по отношению к  $\text{CO}_2$  воздуха. Большого избытка, тем не менее, следует избегать, потому что он затрудняет кристаллизацию сульфосурьмяной соли.

**Сухим способом.** а) Тщательно смешивают 8 вес. ч. безводного  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с 3 вес. ч. порошка древесного угля и сплавляют смесь в гессенском тигле до спокойного плавления. Готовят затем смесь из 6 ч. растертой в тонкий порошок трехсернистой сурьмы (сурьмяного блеска) и 1,2 ч. серного цвета и вносят эту смесь в сплавляемое вещество, мешая предварительно нагретой стеклянной палочкой. Затем снова закрывают тигель и нагревают до тех пор, пока будет достигнуто спокойное плавление и серый цвет сернистой сурьмы будет незаметен. Следует избегать перегревания. По окончании плавления тиглю дают немного остыть и выливают его содержимое на каменную пластинку или на лист железа. Когда вещество остынет, его разбивают на куски величиною с боб. Эти куски кипятят с 10-кратным по весу количеством воды. б). Сплавляют смесь из 100 г сернистой сурьмы, 94—95 г кальцинированной соды и 62 г серы в закрытом тигле при умеренном нагревании до спокойного плавления. Когда исчезает серый цвет  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , выливают содержимое тигля и дальше поступают, как в способе а).

В обоих случаях полученный раствор оставляют отстояться и потом фильтруют. Осадок промывают не слишком большим количеством горячей воды. Если раствор не закристаллизовывается, его

концентрируют. Если при этом выпадает красноватый осадок  $Sb_2S_3$ , прибавляют некоторое количество разбавленного раствора  $NaOH$ . С кристаллов, которые выпадают при охлаждении, дают стечь раствору; преципитат отсасывают. Промывают небольшим количеством 9—10%-ного раствора  $NaOH$ , затем спиртом и сушат при обыкновенной температуре; преципитат отжимают между листами фильтровальной бумаги. Из маточного раствора при дальнейшем его концентрировании получают еще кристаллы; рекомендуется подействовать на них перед выпариванием некоторым количеством  $NaOH$ , чтобы ослабить разлагающее действие  $CO_2$  воздуха. Остающийся по окончании работы маточный раствор разлагают, как указано в работе № 177, чтобы получить золотую серу.

с) *Мокрый способ.* По Rüst'y, растворяют 27 г кристаллической соды в  $135\text{ см}^3$  воды и гасят 9 г извести  $27\text{ см}^3$  воды. Гашеную известь и раствор соды смешивают, прибавляют к смеси 18 г растертой в тонкий порошок сернистой сурьмы и 3 г серного цвета и нагревают до кипения при помешивании. Кипятят до тех пор, пока серый цвет жидкости изменится в желтокрасный. Испаряющуюся воду добавляют. По окончании реакции фильтруют и кипятят осадок еще раз с  $50\text{ см}^3$  воды; отстоявшуюся жидкость сливают через фильтр. С фильтратом работают дальше, как описано было при сухом способе.—d) Смешивают 100 г сернистой сурьмы с 19 г серного цвета; затем растворяют 60—70 г едкого натра в четверном по весу количестве воды. Сернистая сурьма должна быть растерта в тонкий порошок; если для работы был взят сурьманный блеск, его очень тщательно растирают в тонкий порошок, затем отмучивают и берут только легко отмучиваемые частички. Им дают осесть, воду сливают возможно полнее и сушат осадок на паровой бане. Раствор едкого натра нагревают в чашке до кипения и затем вносят в него постепенно при помешивании и не прекращая кипячения смесь из сернистой сурьмы и серы. Когда жидкость делается красноватой, ее фильтруют, лучше всего через стеклянную вату, так как щелочная жидкость разъедает фильтровальную бумагу. Осадок промывают декантированием приблизительно  $250\text{ см}^3$  кипящей воды; он должен быть серого цвета; фильтрат должен быть совершенно прозрачным. При охлаждении происходит обильное выделение кристаллов. Из маточного раствора, посредством его концентрирования, получают еще некоторое количество соли Schlippe. Дальнейшая работа с кристаллами или с преципитатом, если таковой будет получен, уже была описана. Выход 160—170 г.

*Свойства.* Натриевая соль сульфосурьмистой кислоты образует светложелтые тетраэдры, которые во влажном, содержащем  $CO_2$ , воздухе, покрываются красноватой пентасернистой сурьмой. Поэтому хорошо образованные кристаллы быстро высушивают фильтровальной бумагой и оставляют их сохнуть до конца в эксикаторе над едким натром или известью. Сохранять кристаллы лучше всего в запаянной стеклянной трубке или в спиртовом растворе едкого натра; кристаллы прозрачны. Соль растворяется при  $0^\circ$  в 4 вес. ч., при  $15^\circ$ —в 2,9 вес. ч. и при температуре кипения—в 1 вес. ч. воды; в спирте она не растворяется. На воздухе выветривается,

при нагревании в токе водорода может быть получена в безводном состоянии; при этом происходит плавление в кристаллизационной воде. Щелочные растворы довольно устойчивы на воздухе.

179. Калийная соль сурьмяной кислоты (С I, IV, XII, XIII). Препарат, применяемый в качестве реактива на натрий, должен иметь формулу  $K_2H_2Sb_2O_7$  с 6, 4 или  $3H_2O$ . Среднее значение кажется наиболее верным. Продажная соль представляет собою  $KSbO_3 \cdot xH_2O$ ; с водой она переходит в соль пиросурьмяной кислоты:  $2KSbO_3 + H_2O = K_2H_2Sb_2O_7$ .

а) *Способ Fremy*. Сурьму растирают в порошок и просеивают через самое тонкое проволочное сито; для работы берется только та часть, которая проходит через сито. Порошок сурьмы смешивают с четырехкратным по весу количеством калийной селитры, всыпают смесь в гессенский тигель, который должен быть ею наполнен только на  $\frac{3}{4}$  объема. Тигель нагревают в течение часа до светло красного каления. Вещество делается вязким и не может вылиться. Поэтому ему дают застыть в тигле и размягчают потом водой. Осадок промывают сначала декантацией, а затем на фильтре холодной водой до тех пор, пока фильтрат не перестанет давать реакцию на  $KNO_3$  и  $KNO_2$ . Чтобы сделать пробу, около 2 см<sup>3</sup> фильтрата наливают в пробирку, подкисляют разбавленной  $H_2SO_4$ , отфильтровывают выпадающий обычно белый осадок (сурьмяную кислоту) и испытывают фильтрат на  $HNO_3$ . — Промытый осадок помещают в колбу, соединенную с обратным холодильником, и кипятят приблизительно со 150—180-кратным весовым количеством воды до тех пор, пока все почти растворится. После этого фильтруют; фильтрат большей частью слабо опалесцирует и может быть непосредственно применен как реактив на натрий. Когда хотят получить твердый сурьмянокислый калий, к фильтрату прибавляют KOH до сильно щелочной реакции и концентрируют до тех пор, пока пробная капля, взятая из чашки и помещенная на холодную стеклянную пластинку, будет застывать в кристаллическую массу. Дают охладиться и получают кристаллическое вещество, которое отжимают на неглазированной тарелке. Когда вещество делается почти сухим, его промывают холодной водой до удаления щелочи и затем сушат при температуре ниже 100°. При продолжительном промывании холодной водой всегда растворяется значительное количество соли и выход получается плохой (40—50% теоретического).

В качестве очень проблематичного уравнения этой реакции можно принять следующее:  $4Sb + 19KNO_3 = 11KNO_2 + 8NO_2 + 5O + 2K_2Sb_2O_7$ ;  $K_4Sb_2O_7 + 2H_2O = 2KOH + K_2H_2Sb_2O_7$ .

б) *Способ Раммельсберга* (Rammelsberg). Поступают, как в способе а), но на 1 вес. часть сурьмы берут 6 вес. ч. хлорноватокислого калия. Промывание холодной водой в этом случае продолжают до тех пор, пока раствор не будет более давать реакцию на хлор. Выход получается несколько лучше, чем в способе а). Возможное уравнение реакции следующее:  $2Sb + 12KClO_3 = 8KCl + 2Cl_2 + 29O + K_4Sb_2O_7$  и т. д.

с) *Способ Schou* (Chem. Zentralbl. 1924, I, стр. 2082). Кипятят в продолжение получаса 3 вес. ч. сурьмяного блеска с раствором

3 вес. ч. КОН в 50 вес. ч. воды и 4 вес. ч. окиси меди, фильтруют и фильтрат сильно концентрируют. После охлаждения к концентрированному раствору прибавляют равный объем спирта, который осаждает сурьмянокислый калий. Осадок промывают на фильтре небольшим количеством 50%-ного спирта (во время реакции выпадает сернистая медь). Простейшим уравнением, которое, правда, не соответствует применяемым количествам (приблизительно  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 5,6\text{CuO} + 6\text{KOH}$ ), будет следующее:  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 5\text{CuO} + 4\text{KOH} = 2\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuS} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{K}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$ .

*Свойства.* Белый зернистый порошок. Соль с  $6\text{H}_2\text{O}$  растворяется на холоду в 250 ч. воды, а при температуре кипения в 90 ч. воды. 100-е воды при  $20^\circ$  растворяют 2,81 г безводной соли. При действии раствора на раствор поваренной соли сейчас же выпадает осадок; при действии на раствор нашатыря, осадка не получается. Если испарять раствор, насыщенный при нагревании, получается  $\text{KSbO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ; раствор этой соли осаждает соли аммония.

## Хром

180. Получение хрома аллюминотермическим способом (С V, XI XII, XIII). Аллюминотермией называется предложенный Goldschmidt'ом способ получения металлов, не содержащих углерода посредством восстановления их окисла аллюминием (Ztschr. Elektrochem. 4, 1898, стр. 494). При этом способе обогривания сваружин не требуется; достаточно, чтобы реакция началась в одном месте реакционной смеси. При реакции выделяется такое количество тепла, что все вещество быстро вступает в реакцию. Получающаяся при этом температура достаточна, чтобы расплавить железо, хром, марганец и т. д.; даже побочный продукт реакции—окись аллюминия получается расплавленным (т. пл. приблизительно  $2000^\circ$ ). Единственную трудность представляет начало реакции, а именно, зажигание реакционной смеси из окиси металла и аллюминия. Для этой цели пользуются зажигательной смесью из 1 вес. ч. порошка магния + 8 вес. ч. перекиси бария или 1 вес. ч. порошка аллюминия + 9 вес. ч. перекиси бария. В эту смесь втыкают ленту магния и зажигают ее, или пользуются так называемой зажигательной вишней, которая представляет собою шарик, величиною с вишню; его готовят из влажной аллюминиевой зажигательной смеси, снабжают ручкой из кусочка магниевой ленты и затем сушат. Способ Goldschmidt'a является выгодным только при работе с большими количествами реакционной смеси (по меньшей мере 500 г). Но в некоторых случаях реакция удаётся и с меньшими количествами, как, например, с хромом, молибденом, ураном и т. д. Если хотят получить металл, не содержащий аллюминия, ни в каком случае нельзя брать аллюминия больше его теоретического количества. Например, на 100 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  по уравнению реакции  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$ , надо взять 35,44 г аллюминия получится в результате 68,43 г хрома. В некоторых случаях к смеси прибавляют еще окислитель, чтобы способствовать сгоранию

алюминия и этим самым повысить температуру; например, при получении хрома прибавляют  $K_2Cr_2O_7$  или  $CrO_3$ . Часть алюминия можно заменить кальцием. Для получения хрома, например, при работе с наименьшим допустимым количеством, а именно 40 г прокаленной  $Cr_2O_3$ , берутся следующие количества реагирующих веществ:  $40 \text{ г } Cr_2O_3 + 18 \text{ г } Al + 22 \text{ г } K_2Cr_2O_7$  или  $40 \text{ г } Cr_2O_3 + 8 \text{ г } CrO_3 + 18 \text{ г } Al$  или  $40 \text{ г } Cr_2O_3 + 15,8 \text{ г } Ca + 7,1 \text{ г } Al$ . Алюминий берут или очень мелкозернистый, или в виде порошка. Реакцию ведут в гессенском тигле, который можно, чтобы сделать его более прочным, обмазать магнезией.

Предположим, что для работы взяты весовые первые соотношения. Уравнение реакции будет:  $7Cr_2O_3 + 2K_2Cr_2O_7 + 18Al = 2K_2CrO_4 + 9Al_2O_3 + 16Cr$ , а теоретический выход хрома будет равен 31,3 г. Тщательно приготовленную смесь исходных веществ помещают в шамотовый тигель приблизительно 10 см высоты и плотно прижимают. Сверху насыпают тонкий слой зажигательной смеси, в которую вставляют кусочек магниевой ленты или зажигательную вишню (ручкой вверх). Тигель ставят в другой тигель, большей величины, на слой песка и наполняют песком промежуток между ними. (Когда работают с большими количествами, например, приблизительно 500 г смеси, этой тепловой защиты можно не утруждать. В этом случае не берут и окислитель  $K_2Cr_2O_7$  или  $CrO_3$  и убавляют соответствующее количество алюминия). Зажигают ленту магния, дают ей сгореть до смеси и сейчас же закрывают маленький тигель крышкой. Реакция проходит очень быстро; содержимое тигля делается легко подвижным, и хром, как более тяжелый по удельному весу, опускается на дно; этому можно способствовать легким постукиванием тигля по окончании реакции. Дают охладиться. Шлак состоит из кристаллического глинозема, имеющего несколько большую твердость, чем корунд (твердость 9); в пустотах, образовавшихся в некоторых местах шлака, находятся иногда искусственные рубины (окись алюминия, окрашенная в красный цвет соединениями хрома). После полного охлаждения вынимают маленький тигель из песчаной бани и разбивают его, после чего отделяют хром от шлака; он весит приблизительно 25 г (выход 80—85%).

**Свойства хрома.** Беловатосерое вещество с металлическим блеском, листовидно-кристаллического сложения, очень твердое и хрупкое. Температура плавления  $1510-1520^\circ$ . Растворяется в  $HCl$  и  $H_2SO_4$ , не растворяется в конц.  $HNO_3$ , так как металл в  $HNO_3$  делается пассивным.

#### 181. Окись хрома $Cr_2O_3$ (В V, XII).

а) *Способ Штиффа* (Stiff'a, 1858) и *Dumme* (Ditte, 1902). Кристаллическая окись хрома. Смешивают равные весовые части растертых в тонкий порошок  $K_2Cr_2O_7$  и  $NaCl$ . Смесь помещают в гессенский тигель, сверху насыпают слой поваренной соли, после чего нагревают до сильного красного каления. Реакция идет по уравнениям:  $K_2Cr_2O_7 + 2NaCl = K_2O + 2CrO_3ClNa$ ;  $2CrO_3ClNa = 3O + 2NaCl + Cr_2O_3$ . Остывшее вещество обрабатывают горячей водой и хорошо промывают. Получается блестящая чернозеленая окись хрома, часто металлического вида, не растворимая в кислотах и щелочах и пла-

вящаяся только в электрической печи. Растертая в порошок она темнозеленого цвета.

б) *Способ Дитриха* (Dieterich, 1866). Аморфная окись хрома. Тщательно перемешивают 50 г  $K_2Cr_2O_7$ , не содержащего железа, с 10 г серы и постепенно нагревают смесь, помещенную в гессенский тигель, до светлого красного каления:  $5K_2Cr_2O_7 + 9S = 5K_2SO_4 + 4S + 5Cr_2O_3$ . Следовательно, работают с большим избытком серы. После охлаждения нерасплавившиеся вещества легко могут быть вытряхнуты из тигля. Их размельчают, кипятят с водой и до тех пор промывают горячей водой, пока осадок не будет больше содержать сернокислую соль. При этом соль частично гидролизуется; поэтому ее следует хорошо высушить ( $120^\circ$ ) или слегка прокалить. Выход 90%.

Аморфная окись хрома образует зеленый или темнозеленый порошок, который тем труднее растворяется в кислотах или щелочах, чем выше была температура прокаливания. Нерастворимую окись хрома лучше всего разлагать, сплавляя с  $NaHSO_4$  или с содой + селитра.

182. Гидрат окиси хрома (В V, XII; С IX). Гидрат окиси хрома имеет по теории формулу  $Cr(OH)_3$  или  $Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$ . Но состав его редко в точности отвечает этим формулам, и данные относительно условий получения того или другого гидрата противоречивы. Например, гидрат окиси хрома, полученный в результате осаждения и высушенный над  $H_2SO_4$ , имеет состав  $Cr_2O_3 \cdot 7H_2O$ ; высушенный в вакууме —  $Cr_2O_3 \cdot 4H_2O$  и высушенный при  $100^\circ$  —  $Cr_2O_3 \cdot 3H_2O$  или  $Cr_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Наконец, имеются еще гидраты с 2,  $1\frac{1}{2}$  и 1 ч. воды. Гидраты, полученные разными способами, различаются по своему цвету (бледный серозеленый до темно-зеленого) и по растворимости (легко растворимы в кислотах, в щелочах почти нерастворимы).

а) *Осажденный гидрат окиси хрома*. Осаждают соответствующую соль хрома кипячением с избытком аммиака. Подходящими солями являются соли хрома, не содержащие натрия и калия, следовательно, главным образом хлористый хром и сернокислый. Если же исходить из калийнохромовых квасцов, осадок никогда не будет свободен от основных квасцов. Раствор соли хрома разбавляют, нагревают до кипения и осаждают таким количеством аммиака, чтобы смесь сильно пахла  $NH_3$ . Кипятят короткое время и затем нагревают еще до тех пор, пока запах  $NH_3$  будет ощущаться совсем слабо. При охлаждении часть гидрата окиси хрома снова растворяется в избытке  $NH_3$ , давая раствор, окрашенный в персиковокрасный цвет. Фильтруют горячую жидкость и промывают горячей водой таким образом, что никогда не дают жидкости стечь полностью. Большие осадки промывают кипячением в чашке и последующей декантацией. Работу можно считать оконченной, когда фильтрат и осадок будут свободны от солей. Сушат при  $100^\circ$  до постоянного веса и сухую массу растирают в порошок. Выход 90—95%; расчет делается на  $Cr(OH)_3$ .

*Свойства*. Зеленый аморфный порошок, в зависимости от степени высушивания более или менее растворимый в кислотах или щелочах. В щелочных растворах находится хромит; при кипячении разбав-



ленных растворов выпадает гидрат окиси. Если гидрат окиси хрома нагревать над пламенем горелки при температуре выше  $110^{\circ}$ , он внезапно раскаляется и переходит в окись хрома.

б) *Гюйнетова зелень* (смарагдовая зелень, зелень Пеллетье). Это соединение, возможноимеет состав  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Тщательно смешивают растертые в тонкий порошок 10 г двуххромовокислого калия и 30 г борной кислоты и помещают смесь в гессенский тигель, имеющий объем 100 см<sup>3</sup>. Оба вещества лучше всего получить в виде тонких порошков преципитированием. Тигель нагревают горелкой с большим пламенем таким образом, чтобы через 5 мин. было достигнуто темнокрасное каление. Эту температуру поддерживают в течение 5—10 мин. Вещества в тигле плавятся и поднимаются; при помощи очищенной железной проволоки их возвращают обратно в тигель. Взятым количествам приблизительно соответствует уравнение  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ . После охлаждения довольно твердое вещество вынимают из тигля. Более крупные куски бурого цвета отбирают и при повторении опыта прибавляют к смеси. Темнозеленое вещество толкут в ступке и кипятят с водой. При этом хромоборат разлагается:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 + 17\text{H}_2\text{O} = 10\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Фильтруют и промывают до тех пор, пока фильтрат будет бесцветен и не будет содержать борной кислоты. Из первых фильтратов, в которых должны быть  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_3\text{BO}_3$ , получают обратно борную кислоту (подкисление  $\text{HCl}$ , см. работу № 70). Осадок промывают сначала разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , затем разбавленным  $\text{NaOH}$  и, наконец, водой и сушат при  $100-110^{\circ}$ . Часто он содержит еще следы основного хромобората. Теоретически должно получиться 21,62 г  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и 6,4 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , но выход последнего вещества составляет обычно только 50—60%. Когда хотят приготовить большие количества Гюйнетовой зелени, не следует работать сразу с количествами веществ большими, чем указано.

Гюйнетова зелень очень яркого, чисто зеленого цвета без желтого или голубого оттенка. В кислотах она не растворяется.

183. **Хлористый хром**  $\text{CrCl}_3$  (В III, С II, VI, XII). Простейшим способом получения этого соединения является сжигание хрома в хлоре, для чего, по Moissan'у, необходима температура в  $600^{\circ}$ . Удобен также метод Буриона (Bourion, Ann. Chim. 8, 21, 1910, стр. 56): над накаленной  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  пропускают приблизительно при  $400^{\circ}$  смесь из хлора и паров хлористой серы, нагревают постепенно до красного каления и по окончании реакции охлаждают в токе хлористого водорода:  $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{S}_2\text{Cl}_2 = 4\text{CrCl}_3 + 3\text{SO}_2 + 9\text{S}$ .

Но, обыкновенно, работают по способу Wöhler'a, данному им в 1859 г., хотя способ довольно кропотлив. 100 г  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  смешивают с 50 г порошка древесного угля и таким количеством крахмального клейстера, чтобы получилась густая, но пластическая масса. Из нее делают небольшие шарики, которые хорошо высушивают и затем нагревают до весьма слабо красного каления в гессенском тигле без доступа воздуха. Берут второй шамотовый тигель и наполняют его немного более чем наполовину шариками. В дне тигля просверливают небольшое отверстие и приклеивают к нему (асбестом + жидкое стекло) короткий конец фарфоровой трубки тигля Розе таким образом, чтобы конец трубки только немного выдавался во

внутреннее пространство тигля. Конец этой трубки закрывают маленькими фарфоровым тиглем и насыпают в пространство между шариками совершенно сухой порошок древесного угля (лучше всего предварительно прокаленный). К краю этого тигля приклеивают в перевернутом положении края второго гессенского тигля, в дне которого имеется отверстие. Весь этот прибор помещают в печь так, чтобы горизонтальный конец фарфоровой трубки выдавался под обжигательной частью печи, а верхний тигель должен находиться по возможности вне нагреваемой части печи. Нагреваться должна только та часть нижнего тигля, в которой лежат шарики, и нагреваться она должна до светлокрасного каления. Через фарфоровую трубку пропускают чистый и сухой хлор, который проходит через колонку с пиролюзитом, через промывную склянку с серной кислотой и через осушительную колонку со стеклянными бусами, смоченными серной кислотой. Когда из прибора будет вытеснен воздух, начинают нагревать. При светлокрасном калении происходит реакция:  $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 6\text{Cl}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{CrCl}_3$ , образующийся  $\text{CO}_2$  восстанавливается раскаленным углем в  $\text{CO}$ .  $\text{CrCl}_3$  возгоняется из нижнего тигля в верхний и оседает там в виде кристаллического налета. Когда реакция окончится, охлаждают в токе хлора; в накаленном состоянии  $\text{CrCl}_3$  при доступе воздуха может перейти в хлорокись хрома, а при недостатке хрома может получиться двуххлористый хром. После охлаждения снимают осторожно верхний тигель и соскабливают  $\text{CrCl}_3$ , который при недостаточном нагревании оседает и в нижнем тигле. Его промывают холодной водой, чтобы удалить некоторое количество образовавшегося из тигля хлористого алюминия, и затем сушат при  $100^\circ$ . Фактический выход  $\text{CrCl}_3$ —ниже теоретического (52,1 г).

*Свойства.* Персиковокрасные блестящие листки. В воде  $\text{CrCl}_3$  не растворяется; но если имеется примесь  $\text{CrCl}_2$ , он растворяется в воде, давая раствор зеленого цвета, и без доступа воздуха достаточно уже следов двуххлористого хрома, чтобы вызвать каталитически это действие. Соль не растворяется в кислотах, при действии конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  медленно разлагается; еще медленнее действует концентрированная горячая щелочь. При нагревании до красного каления в токе хлора  $\text{CrCl}_3$  соль летуча, при нагревании выше  $1300^\circ$  разлагается на  $\text{CrCl}_2 + \text{Cl}_2$ . Диссоциация начинается как будто уже при  $355^\circ$ ; по этой причине хлорный хром легко может содержать следы хлористого хрома, если его нагревать в отсутствии хлора. В спирте не растворяется.

**184. Сернистый хром**  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  с 17 или 18  $\text{H}_2\text{O}$  (А-VIII, X; В I).

*а) Способ Ловеля (Löwel, 1845).* Растворяют 25 г гидрата окиси хрома  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  в 63 г  $\text{HNO}_3$  уд. веса 1,425 (71%), прибавляют 63 см<sup>3</sup> воды и кипятят четверть часа. Затем охлаждают и прибавляют постепенно 113 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$  уд. веса 1,23 (31%). Холодную смесь переносят в большую колбу и приливают 600 г 99%-ного спирта, после чего сильно взбалтывают. Выпадает фиолетовый порошок  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ . Колбу закрывают пробкой и оставляют стоять 24 ч., после чего фильтруют и промывают 99%-ным спиртом. Осадок отжимают, оставляют на четыре дня в эксикаторе над  $\text{CaCl}_2$  и затем сушат при нагревании до  $90^\circ$ . Выход 50—60%.

б) *Способ Вейнланда и Крюсса* (Weinland и Krüss, 1906). Растворяют 6 г калийнохромовых квасцов в 45 г воды, хорошо охлаждают и приливают при охлаждении 45 г 95%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (уд. веса 1,839). Приблизительное уравнение реакции:  $2[\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}] + 72\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KHSO}_4 + 71\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + [\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}]$ . Чашку переносят в вакуум-эксикатор и дают раствору кристаллизаться при низкой температуре (приблизительно  $+10^\circ$ ).

*Свойства.* Пластинки или таблички фиолетового цвета или фиолетовый кристаллический порошок. Воздушно сухая соль содержит  $18\text{H}_2\text{O}$ , высушенная при  $35^\circ$  — только  $17\text{H}_2\text{O}$  и высушенная при  $100^\circ$  — 5 или  $6\text{H}_2\text{O}$ . При высушивании над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соль содержит 14—13  $\text{H}_2\text{O}$  и только при нагревании до красного каления делается безводной. 1 ч.  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  растворяется при  $20^\circ$  в 0,823 ч. воды; при  $70^\circ$  получается раствор зеленого цвета. При выпаривании сернокислых растворов и высушивании зеленого остатка при  $110$ — $120^\circ$  получаются темнозеленые, содержащие еще воду, хромосерные кислоты, которых имеется три:  $\text{H}_2[\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4]$ ,  $\text{H}_4[\text{Cr}_4(\text{SO}_4)_5]$  и  $\text{H}_6[\text{Cr}_2(\text{SO}_2)_6]$ .

*Дополнение: Фиолетовые и зеленые соли хрома.* Кристаллические соли хрома окрашены в фиолетовый цвет, который может изменяться от персиковокрасного цвета некоторых безводных солей хрома (хлорный хром) до темнофиолетового многих солей, содержащих воду (хромовые квасцы). При растворении солей хрома на холоду получаются грязносиние или синефиолетовые водные растворы, в проходящем свете они кажутся красноватыми. При нагревании (начиная, приблизительно, от  $70^\circ$ ) и во всяком случае при кипячении эти растворы делаются зелеными вследствие происходящего гидролиза, при этом отщепляется кислота и получается комплексная соль, например:  $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CrOCl} + 2\text{HCl}$  или  $4\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_4\text{O}(\text{SO}_4)_5$ . Для каждой температуры имеется определенное гидролитическое равновесие между зеленой (основной) и фиолетовой (нейтральной) солью хрома, которое, вообще говоря, устанавливается довольно медленно. В кислых растворах превращение фиолетового цвета в зеленый происходит медленнее, чем в щелочных, и наоборот. Зеленые растворы при стоянии при обыкновенной температуре постепенно превращаются снова в синие. Присутствие  $\text{HNO}_3$  каталитически ускоряет переход, особенно при кипячении; еще сильнее действует прибавление  $\text{KNO}_2$ . Имеет значение и состав соли; медленнее всего происходит превращение сернокислой соли. Только фиолетовые растворы кристаллизуются при испарении и осаждаются спиртом. При превращении фиолетовой модификации в зеленую происходит поглощение тепловой энергии; поэтому это превращение идет с меньшей скоростью, чем обратное. В фиолетовых солях все количество кислоты связано равномерно и образует анион. В зеленых солях, наоборот, только  $\frac{2}{3}$  кислоты в холодном растворе может быть обнаружено обыкновенными реактивами на кислоты, потому что остальная часть кислоты участвует в образовании катиона.

185. *Калийнохромовые квасцы*  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (А III; В I, V).

а) *Восстановление двуххромовокислого калия сернистым газом.* 100 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  растворяют в 300 г воды и прибавляют такое количество конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , чтобы присутствовало 34 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Смесь охла-

ждает и пропускают при непрерывном охлаждении  $\text{SO}_2$ :  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{SO}_2 + 23\text{H}_2\text{O} = 2[\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ . Окончание реакции определяют таким образом: пробу раствора нагревают до исчезновения запаха  $\text{SO}_2$ , а затем кипятят с избытком раствора  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и дают осадку осесть; верхний раствор над осадком должен быть бесцветный. Раствор хромовых квасцов оставляют кристаллизоваться при обыкновенной температуре.

б) *Восстановление  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  спиртом.* Растворяют 100 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в 300—400 г воды и прибавляют такое количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , чтобы присутствовало 133—134 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Хорошо охлажденную смесь осаждают не менее чем 80%-ным спиртом, которого берут 60 г:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + 17\text{H}_2\text{O} = 3\text{C}_2\text{H}_5\text{O} + 2[\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ . Появляется сильный запах альдегида (этиловый альдегид  $\text{CH}_3\text{CONH}$ ). Через 24 ч. сливают маточный раствор с кристаллического порошка квасцов, отсасывают и промывают холодной водой до тех пор, пока соль и стекающая промывная вода сделаются окрашенными в фиолетовый цвет. Растворяют квасцы в возможно малом количестве воды при 28—30° и дают кристаллизоваться посредством испарения при обыкновенной температуре. К маточному раствору (без промывной воды) прибавляют 14—15 г конц.  $\text{HNO}_3$  и выпаривают на водяной бане до  $\frac{1}{4}$  первоначального веса смеси. После охлаждения прибавляют равное по весу количество спирта и дают кристаллизоваться. Теоретический выход, как по способу а), так и по способу б), 339,5 г.

*Свойства.* Фиолетово-черные октаэдры, просвечивающие, особенно на ребрах, рубиново-красным цветом. При обыкновенной температуре соль растворяется в 5—8 вес. ч. воды; раствор окрашен в сине-фиолетовый цвет, имеет кислую реакцию, при нагревании до 50—70° делается зеленым. Хромовые квасцы, осажденные из фиолетового раствора спиртом, не содержат нормального количества воды. В вакууме над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  квасцы теряют приблизительно половину своей кристаллизационной воды. При быстром нагревании они плавятся в кристаллизационной воде между 80—90°; при дальнейшем нагревании кристаллизационная вода постепенно испаряется, но безводная соль получается только при 300°. В чистом воздухе кристаллы не изменяются; в воздухе лабораторий, содержащем  $\text{NH}_3$ , они покрываются налетом непрозрачных зеленых основных квасцов.

136. *Хромовоаммонийные квасцы  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (А III; В I, V).*

а) *Способ образования двойной соли.* Из гидрата окиси хрома  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  готовят на холоду раствор сернокислой соли хрома определенной концентрации (см. работу № 184) и к этому раствору прибавляют насыщенный на холоду раствор эквивалентного количества  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . При правильной концентрации раствора сейчас же выпадают кристаллические квасцы; если этого не происходит, дают раствору испаряться при обыкновенной температуре.

б) *Способ восстановления.* (Работают совершенно так же, как описано в работе № 185 а). Растворяют 100 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  на холоду в 250 г воды, после чего прибавляют такое количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , чтобы в смеси присутствовало 39 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В охлажденную жидкость пропускают при продолжающемся охлаждении  $\text{SO}_2$  до тех пор, пока

смесь и после сильного взбалтывания будет сильно им пахнуть. В большинстве случаев при стоянии происходит кристаллизация. Если кристаллизации не происходит, прибавляют 10 см<sup>3</sup> конц. HNO<sub>3</sub>. Концентрируют на бане и дают охладиться. Кристаллы сушат сначала фильтровальной бумагой, а затем оставляют их лежать на воздухе. Выход 60—65%.

**Свойства.** Черно-фиолетовые октаэдры, просвечивающие на ребрах рубиновокрасным цветом, или фиолетовый порошок. Раствор имеет слабый сладковато-соленый вкус, при нагревании до 75—80° делается зеленым и не образует уже кристаллов, не осаждается более и спиртом. Квасцы почти не изменяются на воздухе и выветриваются только с поверхности, при чем кристаллы покрываются перламутровосерым порошком. Соль плавится при 100° в своей кристаллизационной воде, при чем делается зеленой и теряет постепенно 9 мол. воды, а последние 3 мол. только при 300°.

#### 187. Хромовый ангидрид CrO<sub>3</sub> (C I, X, XIII).

а) *Способ Бунзена* (Bunsen, 1868). Растворяют 1 вес. ч. двухромовокислого калия в 10 вес. ч. воды и прибавляют 95%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (= 4,75 вес. ч. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), после чего оставляют на 24 ч. стоять на холоду:  $K_2Cr_2O_7 + 14H_2SO_4 = 2KHSO_4 + 12H_2SO_4 \cdot H_2O + 2CrO_3$ . Необходим большой избыток H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, чтобы уменьшить растворимость CrO<sub>3</sub> в воде; уменьшение растворимости происходит частью вследствие образования гидрата, частью потому, что CrO<sub>3</sub> в 66—84%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> растворяется меньше, чем в чистой H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или воде. Оставляют стоять 24 ч. Выкристаллизовывается большое количество CrO<sub>3</sub>. Игольчатые кристаллы собирают на фильтре из асбеста или стеклянной ваты, отсасывают и промывают приблизительно 80%-ной HNO<sub>3</sub>, которая не должна содержать окислов азота. При этом отмывается серная кислота. Затем осадок сушат при 60—80° в токе сухого воздуха. При концентрировании маточного раствора на водяной бане можно получить еще кристаллы CrO<sub>3</sub>, но они все более и более будут загрязнены K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Rüst несколько видоизменяет способ Бунзена, а именно, он исходит из Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, который легче растворим. 100 г безводного Na<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> растворяют в 250 см<sup>3</sup> воды и прибавляют 400 см<sup>3</sup> концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, вливая ее тонкой струей при помешивании. Выпадают мелкие кристаллы CrO<sub>3</sub>, количество которых увеличивается при охлаждении. Если была взята 95%-ная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, реакция происходит по уравнению:  $Na_2Cr_2O_7 + 10H_2SO_4 = 2NaHSO_4 + 8H_2SO_4 \cdot H_2O + 2CrO_3$ . CrO<sub>3</sub> отсасывают и промывают конц. HNO<sub>3</sub> до полного удаления H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Затем CrO<sub>3</sub> переносят на тарелочку из неглазурованной глины и сильно отжимают, чтобы по возможности устранить приставшую кислоту. Наконец, его нагревают в чашке на водяной бане до исчезновения запаха HNO<sub>3</sub> и затем помещают теплый еще препарат в баночку. Выход 60%. Надо заметить, что некоторые гидраты азотной кислоты кипят выше 100° и, следовательно, при нагревании в токе воздуха при 60—80° или на водяной бане при 100° они могут быть удалены только постепенно. Поэтому для промывания следует брать только самую концентрированную кислоту, которая кипит при 86°.

Есть еще другой способ очистки  $\text{CrO}_3$ , основанный на том, что жидкий хромовый ангидрид по удельному весу легче конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . (Moissan, Compt. Rend. 98, 1884, стр. 1581).  $\text{CrO}_3$ , содержащий  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , высушивают долгое время сначала при  $60-80^\circ$ , затем при  $80-100^\circ$ , после чего расплавляют очень осторожно в маленькой чашечке (т. плавл.  $192-198^\circ$ ). Затем переливают в плоскую фарфоровую чашку большей величины. Сначала сливают  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , затем дают стекать жидкому  $\text{CrO}_3$  по тем местам чашки, которые не смочены  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При этом  $\text{CrO}_3$  быстро затвердевает и уже не содержит  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Совершенно чистым получают его или по способу Бунзена, или по следующему способу.

б) *Способ Зиверта* (Siewert 1862) и *Дювилле* (Duvillier 1872). 100 вес. ч.  $\text{BaCrO}_4$  кипятят 10 мин. со 100 вес. ч. воды и 140 вес. ч.  $\text{HNO}_3$  (уд. веса 1,38; 61,27 %, следовательно, 85—78 г  $\text{HNO}_3$ ). Затем прибавляют еще 200 г воды ( $56\text{H}_2\text{O}$ ) и кипятят снова 10 мин. При охлаждении выкристаллизовывается  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Раствор сливают и выпаривают до 200  $\text{см}^3$ . При охлаждении выпадает еще некоторое количество  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ . Маточный раствор сливают, выпаривают почти досуха на водяной бане, остаток растворяют в воде и снова выпаривают и т. д. до полного удаления  $\text{HNO}_3$ . Затем прибавляют последний раз воду и концентрируют до кристаллизации. Кристаллы отсасывают и сушат, как указано в способе а).

*Свойства.* Темные буро-красные или карминово-красные ромбические призмы. Кристаллы в виде игл получаются только при разложении  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , как описано в способе а); они бывают тем более правильно образованы, чем больше было взято  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .  $\text{CrO}_3$ , содержащий  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , окрашен в шарлахово-красный цвет и в высшей степени легко расплывается; чистый  $\text{CrO}_3$  окрашен в более красно-бурый цвет и расплывается только очень медленно. 100 г воды растворяют при  $0^\circ$  160,1 г, при  $30^\circ$ —166,8 г, при  $60^\circ$ —186,7 г и при  $127^\circ$ —247,7 г  $\text{CrO}_3$  или по *Mylus'sy*, при  $0^\circ$ —163,2 г, при  $15^\circ$ —165,4 г, при  $50^\circ$ —181,5 г и при  $99^\circ$ —205,9 г  $\text{CrO}_3$ . Раствор имеет кислый и терпкий вкус.  $\text{CrO}_3$  плавится при  $192-198^\circ$  и при охлаждении застывает в кристаллическую массу темнокрасного цвета со слабым металлическим блеском; будучи растерт в порошок, он делается шарлахово-красным; т. затвердевания  $170-172^\circ$ . При нагревании выше температуры плавления происходит слабое испарение, а начиная с  $200^\circ$  вещество разлагается:  $2\text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$ . Все восстановители легко восстанавливают  $\text{CrO}_3$ , и он окрашивается в зеленый цвет. При нагревании с  $\text{HCl}$  выделяется хлор, с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — кислород.

*Испытание на чистоту.* Сначала делают испытание на  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и, если исходили из  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , на калий, который может присутствовать в виде хромовокислой или сернокислой соли. Для этой цели разлагают небольшую пробу накаливанием и обрабатывают ее водой. Раствор должен быть бесцветным и не должен давать реакции на калий.

188. *Двуххромовокислый натрий*  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (В I, XIII; С VIII).

а) *Способ Гуды* (Hood). Способ основан на реакции, происходящей в растворе между хромово-кислым калием  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и глауберовой солью  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; реакции способствует небольшая растворимость полу-

чающегося серно-кислого калия:  $K_2CrO_4 + (Na_2SO_4 \cdot 10H_2O) = Na_2CrO_4 + K_2SO_4 + 10H_2O$ . Из 100 г  $K_2CrO_4$  и 166 г  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  готовят раствор, насыщенный при 100°, а затем охлаждают его до 34°. Это температура наибольшей растворимости глауберовой соли; если часть глауберовой соли не войдет в реакцию, она останется в растворе. Фильтруют и отсасывают, а затем прибавляют к фильтрату такое количество разбавленной  $H_2SO_4$ , чтобы присутствовало 25—26 г  $H_2SO_4$ . Хромовокислая соль переходит в двуххромовокислую:  $2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O + Na_2Cr_2O_7$ . Концентрируют до начала кристаллизации глауберовой соли. Затем сильно охлаждают, фильтруют и отсасывают. Фильтрат сгущают до кристаллизации двуххромовокислой соли; кристаллы, вследствие их гигроскопичности, следует быстро отжать и затем сушить при обыкновенной температуре в эксикаторе. Когда хотят получить безводную соль, выпаривают раствор двуххромовой соли до-суха и нагревают осадок долгое время при 100°. Конечно, в обоих случаях, и особенно в последнем, получающаяся соль содержит калийную и сернокислую соль; ее можно очистить посредством перекристаллизации.

б) Из хромовой кислоты. Водный раствор  $CrO_3$  нейтрализуют раствором  $NaOH$  или  $Na_2CO_3$ , взятыми в эквивалентных количествах. В случае применения  $Na_2CO_3$  нагревают, чтобы способствовать выделению  $CO_2$ . Уравнения реакций:  $2CrO_3 + 2NaOH = Na_2Cr_2O_7 + H_2O$ ;  $2CrO_3 + Na_2CO_3 = Na_2Cr_2O_7 + CO_2$ . Если бы было взято слишком много  $NaOH$  или  $Na_2CO_3$ , следовало бы прибавить разбавленной  $H_2SO_4$  в количестве, соответствующем этому избытку, а этим самым получение чистого препарата было бы затруднено. Следовательно, на 100 г  $CrO_3$  надо брать точно 40 г  $NaOH$  или 53 г кальцинированной соды. Дальше работают с раствором, как указано в способе а). Выход 90%.

*Свойства.* Моноклинические иглы или таблицы темнокрасного цвета, сильно распыляющиеся. Уже при 30° начинается выделение воды; заканчивается оно при 110°. Безводная соль аморфна, в сплавленном состоянии светлобурого цвета, растертая в порошок оранжево-красного цвета и менее гигроскопична. Она плавится при 320° и разлагается при 400°. Водный раствор окрашен в желто-красный цвет, имеет кислую реакцию, вкус его горько металлический и сильно охлаждающий. 100 г воды при 0° растворяют (по Murius'у и Funk'у) 185,3 г, при 17°—200,2 г, при 34,5°—234,9 г, при 52°—287,8 г, при 72°—377,1 г, при 81°—448,3 г, при 93°—489,6 г и при 98°—492,9 г  $Na_2Cr_2O_7$ . В абсолютном спирте соль растворяется мало.

189. Двуххромовокислый аммоний  $(NH_4)_2Cr_2O_7$  (B I, VIII). Работают совершенно так, как указано в работе № 188. Раствор хромовой кислоты нейтрализуют вычисленным количеством  $NH_3$  (уд. веса 0,9, следовательно, 28,33%). На 100 г  $CrO_3$  надо брать в среднем 17 г  $NH_3$  (60 г раствора с уд. весом 0,9 или 66,7 см<sup>3</sup>). Раствор сейчас же выпаривают до начала кристаллизации. При охлаждении выпадают красные кристаллы, которые отжимают и сушат в эксикаторе над  $H_2SO_4$ . Выход приблизительно 70% теории.

Если  $CrO_3$  содержал  $H_2SO_4$ ,  $(NH_4)_2Cr_2O_7$  бывает загрязнен  $(NH_4)_2SO_4$ ; но уже после однократной перекристаллизации препарат получается чистым. Он образует моноклинические призмы или

таблицы желтокрасного или буроватокрасного цвета, устойчивые на воздухе. 100 г воды при 30° растворяют 47,17 г  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . При нагревании выше 200° происходит разложение:  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{NH}_3 + \text{O}_2 + 2\text{CrO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (гидрат двуокиси хрома представляет собой блестящий черный порошок перекисного характера). При быстром нагревании на воздухе выше 190°  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  загорается и остается окись хрома:  $2(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 5\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2 + 3\text{O} + 2\text{NH}_3 + 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

190. **Хромовокислые соли, получаемые осаждением.** Растворы очень многих солей осаждаются растворами хромовокислых или двухромовокислых солей. Осадок представляет собою в большинстве случаев хромовокислую соль, даже если осаждали раствором двухромовокислой соли. Но, так как в последнем случае выделяется кислота, а хромовокислые соли, нерастворимые в воде, растворяются в большинстве случаев в разбавленных кислотах, то, чтобы иметь полную осаждения хромовокислой соли, необходимо действие образующейся кислоты ослабить или уничтожить, например:  $2\text{BaCl}_2 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{BaCrO}_4 + 2\text{KCl} + 2\text{HCl}$ . Выделяющаяся  $\text{HCl}$  будет растворять часть  $\text{BaCrO}_4$ , получится  $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{CrO}_4$ . Когда хотят этого избежать, необходимо нейтрализовать свободную кислоту. Нейтрализовать можно при помощи оснований ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  и т. д.). В некоторых случаях бывает достаточно прибавления уксуснокислого натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , потому что хромовокислые соли в большинстве случаев в разбавленной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  нерастворимы. Выгодно брать осаждаемый металл в виде уксуснокислой соли, потому что в этом случае при реакции выделится  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . То обстоятельство, что для осаждения берут охотнее не хромовокислую соль, но двухромовокислую, объясняется большей чистотой последней. Например, хромовокислые соли щелочных металлов очень часто содержат углекислые соли, так что в осадке будет присутствовать углекислая соль. Наконец, надо еще иметь в виду, что в присутствии избытка щелочи в большинстве случаев выпадает основная хромовокислая соль. В то время, как средние соли окрашены обыкновенно в желтый цвет, основные соли окрашены в красновато-желтый или красный цвет.

а) **Хромовокислый барий**  $\text{BaCrO}_4$  (А IX). К раствору  $\text{BaCl}_2$  прибавляют небольшой избыток раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и приливают по каплям раствор  $\text{NH}_3$  до слабо щелочной реакции. Или к раствору  $\text{BaCl}_2$  прибавляют сначала раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в количестве, эквивалентном количеству выделяющейся при реакции  $\text{HCl}$ , а затем уже осаждают. Или, наконец, берут эквивалентные количества  $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

Светложелтый осадок отфильтровывают, промывают и сушат при 100°.  $\text{BaCrO}_4$  растворяется в  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  и почти не растворяется в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Если применяемые реактивы содержали сернокислую или углекислую соль, в осадке будет  $\text{BaSO}_4$  и, если не присутствует свободной кислоты,  $\text{BaCO}_3$ . Иногда  $\text{BaCrO}_4$  бывает окрашен окисью хрома в зеленоватый или в зеленый цвет. Выход получается почти теоретический.

По способу Schulten'a (1905) кристаллический  $\text{BaCrO}_4$  получается, если в 1 л воды растворить 20 г  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , прибавить 10 см<sup>3</sup>



$\text{HNO}_3$  уд. веса 1,2, нагреть на водяной бане и прибавить по каплям (при помощи воронки с краном) 2 л раствора  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , содержащего 5 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в 1 л.

б) *Хромовокислый свинец* (А IX, XIII).  $\text{PbCrO}_4$  окрашен в желтый цвет и имеется в продаже под названием хромовой желтой. Основные хромовокислые соли свинца представляют собою хромовую оранжевую и хромовую красную.

*Хромовую желтую* получают точно так же, как хромовокислый барий. В качестве исходных продуктов лучше всего брать уксуснокислый свинец или свинцовый сахар  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и осаждать небольшим избытком  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Осадок отфильтровывают, промывают и сушат при  $100-110^\circ$ . Если осадить эквивалентным количеством  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ , осадок, по Gröger'у, (Ztschr. anorg. Ch. 109, 1920, стр. 226), содержит часть реактива химически с ним связанного;  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  не дает этого явления. Кроме того, вследствие содержания свинца в жидкости над осадком, осадок представлял бы основную соль, особенно при нагревании. Светложелтые осадки имеют более основной характер, чем окрашенные в темный цвет. Надо иметь в виду чувствительность всех соединений свинца по отношению к  $\text{H}_2\text{S}$ . Выход почти теоретический.  $\text{PbCrO}_4$  окрашен в интенсивный лимонно-желтый цвет, легко растворяется в  $\text{HNO}_3$ , не растворяется в  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .  $\text{PbCrO}_4$  в тех же случаях, как  $\text{BaCrO}_4$ , может содержать сернокислую и углекислую соль. При нагревании он делается красным, при охлаждении снова желтым. Но, если его расплавить при красном калении, при остывании он застывает в кристаллическую бурую массу. По данным Jäger'a и Germs'a (Ztschr. anorg. Ch. 1921, стр. 156) хромовая желтая триморфна и при обыкновенной температуре устойчивой является моноклиническая форма. Вещество плавится при  $840^\circ$  и выделяет при этом кислород, следовательно, при нагревании в сухом состоянии он может служить окислителем.

*Хромовая оранжевая* представляет собою смесь хромовой желтой и хромовой красной. Ее получают, действуя на раствор соли свинца слабо щелочным раствором  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , или исходя из свинцового уксуса, раствор которого осаждают  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  или  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ . Свинцовый уксус получают посредством продолжительного кипячения 3 вес. ч. свинцового сахара с 1 вес. ч. свинцового глета ( $\text{PbO}$ ) и 10 вес. ч. воды, после чего фильтруют. Получаемая жидкость в большинстве случаев немного мутна и в высшей степени чувствительна по отношению к  $\text{CO}_2$  воздуха. Реакция может быть выражена следующим уравнением:  $7[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] + 4\text{PbO} = 17\text{H}_2\text{O} + 7[\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{Pb}(\text{OH})_2]$ ; вещество представляет собою, следовательно, основную уксуснокислую соль свинца. Уравнение реакции осаждения:  $2[7\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{Pb}(\text{OH})_2] + 7\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O} = 14\text{KCH}_3\text{COO} + 14\text{CH}_3\text{COOH} + 2[7\text{PbCrO}_4 \cdot 4\text{Pb}(\text{OH})_2]$ . При высушивании осадка  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  переходит в  $\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ . Осадок бывает окрашен более или менее сильно в красновато-желтый цвет.

*Хромовая красная* представляет собою хромовокислую соль свинца еще более основную, чем хромовая оранжевая. При получении ее исходя из этой последней или из хромовой желтой. Обыкновенно 100 г хромовой желтой кипятят с таким количеством 10%-ного раствора  $\text{NaOH}$ , чтобы присутствовало 12—13 г  $\text{NaOH}$ .

и так долго, пока будет получена желаемая красная окраска. По Jäger'у и Germs'у, хромовая красная имеет формулу  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ , и уравнение ее образования будет, следовательно:  $2\text{PbCrO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ . Выход, вычисленный по этому уравнению, составляет приблизительно 80% теории. Вместо  $\text{NaOH}$  можно кипятить с раствором  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  или  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . В последнем случае уравнение реакции будет:  $2\text{PbCrO}_4 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ . Хромовая красная представляет собою шарлахово-красный порошок, который при действии уксусной кислоты превращается в хромовую желтую; при этом в раствор переходит уксуснокислый свинец. Хромовая красная плавится при  $920^\circ$ .

с) Основная хромовокислая соль цинка (цинковая желтая)  $\text{ZnCrO}_4 \cdot x\text{ZnO}$  (А IV, IX). При осаждении цинкового купороса  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  в осадке получается  $\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; при осаждении  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  получается  $\text{ZnCrO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ . По Vanino и Ziegler'у, продажный препарат (так же, как  $\text{BaCrO}_4$ , называемый еще желтым ультрамарином) представляет собою смесь основного хромовокислого цинка и хромовокислого калия или двойную хромовокислую соль калия и цинка; получается он осаждением раствора цинкового купороса концентрированным раствором  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ . Средняя хромовокислая соль цинка образуется при взаимодействии расплавленного  $\text{CrO}_3$  с  $\text{ZnO}$  и окрашена в оранжево- или буро-красный цвет (Chem. Ztg. 1925, стр. 266). Цинковая желтая яркоокрашенная получается по способу Weber'a (Dingl. polyt. Journ. 279, 1891, стр. 284). Исходить надо из цинкового купороса, не содержащего железа. Если же раствор цинкового купороса содержит железо, его можно очистить раствором  $\text{KMnO}_4$ , для чего его нагревают некоторое время с небольшим количеством  $\text{KMnO}_4$ , затем прибавляют чистую  $\text{ZnO}$  и нагревают некоторое время до  $80^\circ$  при помешивании:  $6\text{FeSO}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 5\text{ZnO} + 9\text{H}_2\text{O} = 6\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnO}_2 + 5\text{ZnSO}_4$ . Фильтрат не содержит уже более железа, но в нем может присутствовать избыток марганцевокислого калия. О чистом цинковом купоросе см. работу № 143.—100 г цинкового купороса  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  растворяют в 250 г воды, нагретой до  $20^\circ$ . Затем растворяют в 500 г воды, также нагретой до  $20^\circ$ , 200 г хромовокислого калия  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  и 37 г кальцинированной соды. Этим раствором осаждают раствор  $\text{ZnSO}_4$  на холоду и получают осадок, который после высушивания имеет состав  $3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{ZnO}$ . Уравнение реакции:  $4\text{ZnSO}_4 + 3\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + (3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{ZnO}) + \text{CO}_2$ . Фильтруют, отсасывают и промывают один раз холодной водой; более частое промывание делает окраску более слабой.

191. Хлорохромовокислый калий  $\text{CrO}_2\text{ClOK}$  (А I, X, XIII). Хлорохромовая кислота получается из хромовой кислоты  $\text{CrO}_3(\text{OH})_2$  при замене одного водного остатка на хлор  $\text{CrO}_2\text{Cl}(\text{OH})$ . В свободном виде она неизвестна, но известны ее соли, например, хлорохромовокислый калий  $\text{CrO}_2\text{ClOK}$ . Это соединение получается при нагревании двуххромовокислого калия с соляной кислотой в определенных условиях:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{CrO}_2\text{ClOK}$ . Нагревают 230 г 22—26%-ной чистой  $\text{HCl}$  (50,6—59,8 г  $\text{HCl}$  вместо теоретических 24,77 г) и вносят 100 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , растертого в тонкий порошок, пока все растворится (можно кипятить, но только короткое время, потому что иначе

хромовая кислота восстановится). Фильтруют, если это необходимо, при помощи воронки, нагреваемой горячей водой. Фильтрат оставляют стоять спокойно два или три дня. Выпадают прекрасные кристаллы в виде игл буровато-красного цвета. Сливают маточный раствор, дают стечь жидкости с кристаллов и сушат их на пористой пластинке. Вместо того, чтобы дать раствору кристаллизоваться, можно преципитировать; полученный преципитат отжимают и сушат. Не следует сушить при 100°, потому что препарат может разложиться:  $4\text{CrO}_2\text{ClOK} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O} + 2\text{Cl}_2$ . Когда хотят кристаллы перекристаллизовать, лучше всего применить для этой цели ледяную  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , и затем сушить в вакууме. Полученные таким образом кристаллы очень прочны. Выход 70%.

*Хлорохромовокислый калий* образует блестящие, красные, моноклинические призмы или таблицы, растворяется, не разлагаясь, в разбавленной  $\text{HCl}$  и ледяной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , растворяется в 50 частях воды, при действии большего количества воды—гидролизуется. При нагревании с конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  выделяется хлористый хромил:  $2\text{CrO}_2\text{ClOK} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_2\text{Cl}_2$ .

192. **Хлористый хромил**  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  (С II, X, XII, XIII). Хлористый хромил  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  образуется при замещении в хромовой кислоте  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$  обоих гидросилов на хлор. Это соединение получают, нагревая хлорохромовокислую соль или смесь хромовокислой соли и поваренной соли с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  или растворяя  $\text{CrO}_3$  в конц.  $\text{HCl}$ .

а) *Способ Вёлера* (Wöhler, 1834). 200 г  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  сплавляют со 122 г поваренной соли при умеренно высокой температуре в гессенском тигле, получается хлорохромовокислая соль:  $\text{K}_2\text{CrO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{NaCl} + \text{K}_2\text{O} + \text{CrO}_2\text{ClONa}$ . Сплавленное вещество выливают и после охлаждения разбивают на крупные куски. Их помещают в большую реторту, соединенную с холодильником и приемником, или в реторту с длинным горлом, соединенным с хорошо охлаждаемым приемником. В тубусе реторты укрепляют воронку с краном. Через воронку приливают по частям 200 см<sup>3</sup> абсолютной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с уд. весом 1,8384 (367,68 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). (100%-ную  $\text{H}_2\text{SO}_4$  получают, прибавляя к 66-градусной или 95%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вычисленное количество дымящей  $\text{H}_2\text{SO}_4$ —66 см<sup>3</sup> дымящей кислоты с уд. весом 1,906 или 83,6% общего количества серного ангидрида). Реакция начинается сейчас же и происходит энергично:

$\text{NaCl} + \text{CrO}_2\text{ClONa} + \text{K}_2\text{O} + 3,64\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 1,64\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . Приливаемый избыток  $\text{H}_2\text{SO}_4$  служит частью для связывания воды, а частью образует кислую сернокислую соль. При реакции постоянно выделяется и некоторое количество хлора. Через несколько минут большая часть  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  переходит в приемник. Когда реакция закончится, осторожно нагревают до прекращения стекания краснобурых капель жидкости, с которыми переходит большею частью и некоторое количество  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В реторте остается кислая (и средняя) сернокислая соль щелочного металла, слабо окрашенная в зеленый цвет. Выход заметно меньше теоретического.

По Etard'у (1881) можно работать с 6 ч.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 5$  ч.  $\text{NaCl} + 11$  ч.  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  по уравнению  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . Выгодным при приме-

нии пироксерной кислоты является то обстоятельство, что при реакции не выделяется вода.

б) *Способ Лау и Перкина* (Law и Perkin, 1907). 50 г  $\text{CrO}_3$  растворяют в 170  $\text{см}^3$  (по меньшей мере 20%-ной)  $\text{HCl}$  (например, в  $\text{HCl}$  уд. веса 1,163 или 32,1%  $\text{HCl}$ ). Раствор хорошо охлаждают и, не прекращая охлаждения, прибавляют 100  $\text{см}^3$  90—95%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Реакция происходит по уравнению  $\text{CrO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Чтобы выделяющаяся вода не разлагала гидролитически получающееся соединение, ее связывают, прибавляя  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Холодную смесь переносят в делительную воронку и приблизительно через 20 мин. отделяют нижний слой, представляющий собою  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . Выход меньше, чем по способу а).

с) *Очистка*  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , полученный как по способу а), так и по способу б), должен быть еще очищен. Что касается удаления растворенного хлора, то оно может быть достигнуто посредством пропускания или просасывания через  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  сухого воздуха приблизительно в течение одного часа. Но обыкновенно эту работу соединяют с необходимой еще фракционированной перегонкой. Жидкость переливают в колбу для фракционирования, в горло которой должны быть вставлены термометр и трубка, приводящая газ; эту колбу соединяют с холодильником и приемником. Через трубку в жидкость вводят сухую чистую  $\text{CO}_2$  и постепенно нагревают. Сначала выделяется хлор. При 116—117° начинает кипеть и перегоняться  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ . В колбе остается  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , загрязнившая  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  во время приготовления препарата.

С  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  все время необходимо работать осторожно: при слишком быстром или слишком сильном нагревании, а также при соприкосновении с органическим веществом легко происходят сильные взрывы. Готовый препарат лучше всего запаковать в стеклянную трубку.

*Свойства.* Кровяно-красная, в падающем свете черная, жидкость, в толстом слое не прозрачная. Уд. вес 1,96 при 0°. В воде легко растворяется, но при этом происходит разложение на хромовую и соляную кислоты. Температура кипения 116—118°; пар по внешнему виду походит на окислы азота. При перегревании иногда происходит со взрывом разложение на хромхромат  $\text{Cr}_2(\text{CrO}_4)_3$  и хлор; при пропускании через раскаленную трубку  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  разлагается на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , кислород и хлор. Соответственно этому разложению, он действует, одновременно хлорируя и окисляя, и потому реагирует с легко воспламеняющимися веществами (сера, фосфор, спирт и т. д.) очень энергично, с воспламенением и со взрывом.  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  растворяет в большом количестве хлор, окрашиваясь при этом в бурый цвет и застывая иногда на холоду.

## Молибден

193. *Переработка молибденовых остатков* (В IX, X, XII, XIII). Фосфорную кислоту осаждают из азотнокислого раствора молибденовокислым аммонием приблизительно при 70°. Выпадает (количественно только после 12-часового стояния) желтый осадок фосфорномолибденовокислого аммония, легко растворим в аммиаке. В фильтрате

находится избыток молибденовокислого аммония, азотнокислые соли металлов, которые сначала были связаны с фосфорной кислотой, избыток азотной кислоты и т. д. В лаборатории собирают как осадки содержащие молибден, так и фильтраты, чтобы получить затем из этих молибденовых остатков молибденовокислый аммоний или молибденовую кислоту.

*Продажная молибденовая кислота* представляет собою, главным образом, молибденовый ангидрид. Обычно, она содержит аммиак и воду. Klason (1901) приписывает ей формулу  $\text{NH}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , что соответствует содержанию 94,3%  $\text{MoO}_3$ . Молибденовый ангидрид представляет собою желтоватобелый, в  $\text{NH}_3$  легко растворимый порошок. Молибденовая кислота имеет формулу  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  и выпадает в виде гидрата  $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , если 3 вес. ч. молибденовокислого аммония растворить в 20 вес. ч. воды, прибавить 20 вес. ч.  $\text{HNO}_3$  уд. веса 1,16 (26,36%) и оставить стоять. Она образует желтые кристаллические кусочки, которые мало растворяются в воде и в кислоте и легко растворяются в  $\text{NH}_3$ . Обычно для продажного молибденовокислого аммония принимается формула  $3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 7\text{MoO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + 4\text{H}_2\text{O}$  (81,53%  $\text{MoO}_3$ ). Sand и Eisenlohr (1917) считают правильной формулу  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{MoO}_3 = (\text{NH}_4)_{10}\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}$ ; указание на гидратную воду отсутствует (если мы примем обе формулы без воды, то первой будет соответствовать 86,58%, а второй 86,90%  $\text{MoO}_3$ ).

Лабораторный реактив „молибденовокислый аммоний“ может быть получен двумя способами.—1. Продажный молибденовый ангидрид растворяют в 4 вес. ч. 10%-ного раствора  $\text{NH}_3$ , быстро фильтруют и фильтрат вливают постепенно в 15 вес. ч.  $\text{HNO}_3$  с уд. весом 1,2 (32,36%). После каждого прибавления взбалтывают до тех пор, пока выпавший осадок растворится. Через 24 ч., если необходимо, фильтруют. Раствор содержит 5%  $\text{MoO}_3 + 2\% \text{NH}_3 + 24,27\% \text{HNO}_3$ .—2. 150 г продажного углекислого аммония размельчают и растворяют при нагревании в 1 л воды. Этот раствор выливают в 1 л  $\text{HNO}_3$  уд. веса 1,2. Оставляют стоять на несколько дней в теплом месте и затем сливают раствор с осадка. Раствор, если принять обычную формулу для молибденовокислого аммония, содержит 5,2%  $\text{MoO}_3$ , а если принять формулу Sang'a и Eisenlohr'a, то  $\text{MoO}_3$  имеется 5,55%, но аммиака (0,5—0,6%) и азотной кислоты (16,5%) содержится значительно менее, чем соответствует первой формуле.

*Фосфорномолибденовокислый аммоний* имеет, по Hundeshagen'у, формулу  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{HNO}_3$  и дает, по Finkener'у, при  $160^\circ$ — $180^\circ$  соединение  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot \text{Gibbs}$  (1881) считает более правильной формулу  $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 48\text{MoO}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ . Соединение представляет собою желтый кристаллический порошок, легко растворяющийся в  $\text{NH}_3$ . Из аммиачного раствора фосфорная кислота осаждается солью магния; фильтрат содержит в этом случае молибденовокислый аммоний и выливается в молибденовые остатки.

*Обработка молибденовых остатков.* Из молибденовых остатков получают или молибденовый ангидрид, или молибденовокислый аммоний. Имеется очень много способов получения этих препаратов. Здесь для каждого препарата мы укажем только по одному испытанному способу.

а) *Переработка на молибденовокислый аммоний* по Uelsmann'y. Остатки подкисляют  $\text{HNO}_3$ , после чего нагревают приблизительно до  $70^\circ$  и осаждают достаточным количеством раствора  $\text{Na}_2\text{PO}_4$ . Оставляют стоять на 12 ч. при слабом нагревании, фильтруют, хорошо промывают и обрабатывают отфильтрованный осадок в чашке в течение одного часа избытком  $\text{NH}_3$ . Весь содержащийся в осадке молибденовокислый аммоний растворяется, растворяются и другие соединения, бывшие в осадке и растворимые в  $\text{NH}_3$ . Фильтруют, прибавляют к фильтрату магниезальную смесь, после чего снова оставляют стоять 12 ч., но на холоду. Взяв пробу фильтрата, убеждаются в том, что магниезальная смесь даже при частом взбалтывании и стоянии в течение одного часа не дает более осадка. Появляющаяся муть показала бы, что фосфорная кислота не вся еще осела. После того, как проба даст желаемый результат, фильтруют. Прозрачный бесцветный фильтрат выпаривают досуха в чашке на водяной бане. Остаются кристаллические кусочки молибденовокислого аммония. Их отсасывают и промывают несколько раз холодной водой; отсосанная и промывная жидкости поступают снова в молибденовые остатки. Отжимают между листами фильтровальной бумаги, высушивают на воздухе и взвешивают.

б) *Переработка на молибденовый ангидрид* по Fresenius'y. Молибденовые остатки выпаривают досуха на водяной или паровой бане. Затем чашку переносят на песчаную баню и постепенно нагревают ее приблизительно до  $200^\circ$ ; присутствующий  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  разлагается:  $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Когда разложение будет почти закончено, дают охладиться, растирают вещество в порошок и обрабатывают его приблизительно в продолжение одного часа, часто помешивая, избытком раствора  $\text{NH}_3$ . После этого фильтруют и осаждают, как и в способе а), фосфорную кислоту магниезальной смесью. При слабом подкислении фильтрата  $\text{HNO}_3$  выпадает молибденовый ангидрид. Дают осадку осесть, декантируют и тщательно отсасывают, после чего промывают возможно меньшим количеством воды. Сушат при  $100^\circ$ .

## Марганец

194. **Закись марганца.**  $\text{MnO}$  (А III; В XII). Закись марганца получают, нагревая в токе водорода углекислый марганец  $\text{MnCO}_3$  или щавелевокислый  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

а) *Из углекислого марганца.* В тугоплавкую трубку, которую можно будет запаять с обоих концов, помещают такое количество чистого сухого  $\text{MnCO}_3$ , чтобы трубка была наполнена на половину. Трубку помещают в желобок печи для трубок, вытесняют воздух чистым сухим  $\text{H}_2$  и постепенно нагревают до начинающегося красного каления. Трубку часто поворачивают вокруг ее длинной оси, чтобы все частички  $\text{MnCO}_3$  нагревались одинаково. Когда порошок в трубке окрасится равномерно в бледнозеленый цвет, и выделяющийся водород не будет содержать  $\text{CO}_2$  (проба на известковую воду), охлаждают в токе  $\text{H}_2$  и запаивают трубку (не прекращая полностью тока водорода) сначала в месте выхода газа, а затем в месте входа газа.

б) Из щавелевокислого марганца. Соль содержит 2 или 3 молекулы кристаллизационной воды (см. работу № 199) и должна быть сначала обезвожена (нагревают в чашке или в тигле не выше 200°). Дальше работают совершенно так же, как по способу а). Щавелевокислая соль разлагается по уравнению  $\text{MnC}_2\text{O}_4 = \text{MnO} + \text{CO} + \text{CO}_2$ . Признаком окончания реакции служит отсутствие углекислого газа в выделяющемся водороде.

*Свойства.* Аморфная закись марганца окрашена в бледнозеленый цвет и легко растворяется в кислотах, при чем не должно происходить никакого вспенивания. В растворе нашатыря растворяется с выделением аммиака. Препарат, приготовленный из щавелевокислой соли нагреванием ее до 200—420°, пирофорен и сгорает на воздухе в  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  или  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ . Уже при обыкновенной температуре закись марганца бурет на воздухе; при нагревании на воздухе приблизительно до темнокрасного каления она раскалывается и превращается в  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .

195. Сернистый марганец  $\text{MnS} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (B VII, XIII). Главная трудность при приготовлении этого препарата заключается в его легкой окисляемости на воздухе. Поэтому следует работать или без доступа воздуха, или заменять его другим газом (азот, углекислый газ и т. д.). После кипячения с раствором нашатыря сернистый марганец делается более устойчивым на воздухе.

а) Готовят раствор чистого хлористого марганца, содержащий нашатырь, такой концентрации, чтобы на 1 вес. ч.  $\text{MnCl}_2$  приходилось приблизительно 10 вес. ч. воды, и осаждают раствор умеренным избытком желтого сернистого аммония. Дают отстояться, декантируют и промывают сначала водой, содержащей сернистый аммоний, затем водой, насыщенной сероводородом, до исчезновения реакции на хлор и фильтруют в атмосфере сероводорода или углекислого газа. Осадок отжимают и сушат в атмосфере углекислого газа над серной кислотой. Или помещают вещество в U-образную трубку, стоящую на водяной бане, пропускают через нее углекислый газ и нагревают водяную баню до 70°; когда будет достигнут постоянный вес, высушивание можно считать окончанным. Сохраняют препарат в сосуде, наполненном азотом или углекислым газом.

б) *Способ Антони и Доннини* (Antony и Donnini 1893). Готовят в атмосфере азота или водорода раствор 1 : 25 хлористого марганца, не содержащего кислоты, и раствор нашатыря, при чем берут их в соотношении  $\text{MnCl}_2 : 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ . К смеси прибавляют аммиака и пропускают сильный ток сероводорода, который осаждают сернистый марганец. Когда осаждение будет окончено, закрывают колбу и дают осадку осесть. Затем декантируют, кипятят осадок с раствором нашатыря, сливают жидкость и затем промывают насыщенным раствором сероводорода до исчезновения реакции на хлор. Дальше с осадком работают как указано в способе а).

*Свойства.* Желтовато-розовый порошок (мясокрасного цвета) с изменяющимся содержанием воды. В кислотах легко растворяется. Часто содержит свободную серу, которую можно экстрагировать сероуглеродом. На воздухе сернистый марганец окисляется, окрашиваясь в бурый цвет. Безводный сернистый

марганец получают, смешивая осажденный сернистый марганец с серой и прокаливая в токе сероводорода до постоянного веса. Получается кристаллический, зеленый, часто почти черный порошок, довольно устойчивый на воздухе. Надо заметить, что, по Mickwitz'у и Landesea (Ztschr. anorgan. Chem. 131, 1923, стр. 101), розовый сернистый марганец  $MnS$  переходит в зеленый только в присутствии  $NH_3$ . Розовое соединение имеет состав  $NH_4Mn_3S_4$  и превращается, отщепляя  $NH_4SH$ , в зеленую форму.

196. Хлористый марганец  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (А I, III, IX, X, XII).

а) Обыкновенно исходят из остатков, получаемых при добытии хлора:  $MnO_2 + 4HCl = 2H_2O + Cl_2 + MnCl_2$ . Жидкость сливают с двуокиси марганца, не вошедшей в реакцию, и выпаривают ее досуха. Остаток от выпаривания нагревают при помешивании на песчаной бане до тех пор, пока он делается серым, как зола, и прекратится выделение соляной кислоты. Высшая допустимая температура есть температура слабого красного каления, поэтому можно работать в тигле и нагревать его непосредственно пламенем горелки. Соли окисного железа и алюминия превращаются при этом в основные, нерастворимые соли; нерастворима и присутствующая кремневая кислота. Осадок кипятят долгое время с достаточным количеством воды. При действии воды другая часть примесей гидролизуются и выпадают в виде осадка. Фильтруют и промывают небольшим количеством горячей воды. Одну десятую часть фильтрата осаждают при кипячении избытком раствора соды. Выпадающий углекислый марганец отфильтровывают и промывают горячей водой, после чего его переносят еще влажным в колбу, в которой находится остальная часть раствора хлористого марганца. Нагревают при частом помешивании в продолжении одного часа на паровой или водяной бане. При этом оставшиеся еще соли трехвалентного железа превращаются в нерастворимые соединения, например:  $2FeCl_3 + 3MnCO_3 = Fe_2O_3 + 3CO_2 + 3MnCl_2$ . Отфильтровывают осадок и испытывают фильтрат на содержание железа (желтая кровавая соль не должна давать синего осадка; при действии роданистого калия солянокислый фильтрат не должен окрашиваться в кровавокрасный цвет). Если фильтрат не содержит уже более железа, его концентрируют до насыщения и затем преципитируют или дают кристаллизаться.

При описанном способе работы  $Cu$ ,  $Co$ ,  $Ba$ ,  $Ca$ ,  $Mg$  отделяются неполностью или совсем не отделяются. Совершенно чистый хлористый марганец лучше всего получать, растворяя химически чистый углекислый марганец в соляной кислоте.

*Свойства.*  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  образует светлокрасные моноклинические кристаллы, которые распыляются на воздухе и легко растворяются в воде (при  $0^\circ$  151%, при  $30^\circ$  256%, при  $62,5^\circ$  625%). При высушивании тетрагидрата в вакууме над серной кислотой он превращается в дигидрат; дигидрат получается и при насыщении хлористым водородом раствора тетрагидрата, насыщенного при  $20^\circ$ . Начиная с  $70^\circ$ , соль теряет воду. Поэтому при высушивании ее не следует нагревать.

б) *Безводный хлористый марганец*  $MnCl_2$  получают, выпаривая досуха раствор хлористого марганца и накаливая остаток в токе



сухого хлористого водорода до слабого красного каления. Можно также исходить из углекислого марганца, который разлагают сначала при обыкновенной температуре током хлористого водорода до прекращения выделения углекислого газа, а затем еще накаливают в токе хлористого водорода до темного красного каления. При красном калении хлористый марганец плавится и застывает при охлаждении в кристаллическое вещество; при сильном красном калении он медленно улетучивается.  $MnCl_2$  образует бледно-красную, кристаллическую листовидную массу или бледнорозовый порошок.

**197. Марганцевый купорос  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  (A I, IX, X, XII).**

а) *Из пиролюзита.* Пиролюзит, растертый в тонкий порошок, кипятят с разбавленной азотной кислотой, чтобы разложить и перевести в раствор присутствующие углекислые соли (главным образом  $CaCO_3$  и  $MgCO_3$ ). Фильтруют, промывают осадок горячей водой и сушат. Затем вещество переносят в чашку и прибавляют равное по весу количество английской серной кислоты (на 100 г чистой двуокиси марганца надо взять 112,8 г  $H_2SO_4$ ; следовательно, работают с меньшим, чем следует по теории, количеством кислоты), после чего нагревают на песчаной бане до тех пор, пока получится густая масса. Ее переносят в гессенский тигель, который нагревают затем в печи в продолжение одного часа до яркого красного каления. При этом происходит, главным образом, следующие реакции: 1.  $MnO_2 + H_2SO_4 = H_2O + O + MnSO_4$ ; 2.  $2FeSO_4 + O = Fe_2O(SO_4)_2$ ; 3.  $Fe_2O(SO_4)_2 = Fe_2O_3 + 2SO_3$ ; 4.  $CuSO_4 = CuO + SO_3$ . Следовательно, не изменяется только марганцевый купорос. Когда тигель охладится, вынимают из него вещество, разбивают его на куски и кипятят повторно с водой. Фильтрат не должен содержать железа. Его концентрируют и затем преципитируют или дают раствору кристаллизоваться. Дают стечь жидкости с кристаллов, промывают их небольшим количеством воды на холоду и затем сушат между листами фильтровальной бумаги.

б) *Из остатков, получающихся при добывании хлора.* Остатки, получающиеся при добывании хлора  $4HCl + MnO_2$ , сначала превращают, как это было описано в работе № 196, в чистый раствор хлористого марганца. Из раствора осаждают при кипячении углекислым аммонием весь марганец в виде углекислой соли. Продолжают кипячение до прекращения выделения углекислого газа и нагревают еще некоторое время на водяной бане, при чем осадок переходит в форму, удобную для промывания. Промывают посредством декантации горячей водой до исчезновения реакции на хлор. Влажный осадок растворяют в возможно небольшом количестве разбавленной серной кислоты. Если остается нерастворимый осадок (например  $BaSO_4$ ,  $CaSO_4$ ), следует еще раз профильтровать. Дальше с фильтратом работают, как описано в способе а).

*Испытание марганцевого купороса.* Готовят раствор 1 : 20 и испытывают его на содержание  $HCl$ ; затем делают пробу на железо с роланистым калием и желтой кровяной солью, на  $Cu-H_2S$  в кислом растворе, на  $Zn-H_2S$  в нейтральном растворе, содержащем уксуснокислый натрий, на  $Ca$ —щавелевокислым аммонием, на  $Mg$ —фосфорнокислым натрием и т. д.

*Свойства.* При температуре 7—20° из растворов марганцевого купороса выпадают бледнокрасные кристаллы  $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , изоморфные с медным купоросом. При 54° они плавятся в кристаллизационной воде: растворимость их при 0° 58% и при 54° 89%; при более высокой температуре растворимость понижается. Между 20—40° получается  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в виде крупных, бледнокрасных, моноклинических столбиков, которые на воздухе медленно выветриваются. Ниже 6° получается моноклинический гентогидрат  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , изоморфный с железным купоросом и в высшей степени легко расплывающийся. При нагревании гидратов до 200° они превращаются в моногидрат, а при 280° остается безводная соль в виде белого, рыхлого вещества.

198. **Углекислый марганец**  $\text{MnCO}_3$  (В IX, XIII). В реактивную склянку наливают раствор соды (1:10) и прибавляют затем эквивалентное количество раствора хлористого марганца (1:10); после чего пропускают в смесь углекислый газ до полного вытеснения из склянки воздуха. Затем склянку закрывают и оставляют стоять несколько часов, часто взбалтывая. Отделяют сифоном отстоявшуюся жидкость, приливают воду, насыщенную углекислым газом, и вытесняют углекислым газом воздух из склянки. Так продолжают поступать до тех пор, пока сливаемая жидкость будет свободна от соды и поваренной соли. Осадок промывают затем в атмосфере углекислого газа и отсасывают, сушат в сушильном шкафу. Выход около 80%.

Применение соды имеет некоторую невыгоду, а именно, легко получается некоторое количество основной углекислой соли или смесь углекислой соли и гидрата закиси, которая быстро бурлит на воздухе. Поэтому Laming рекомендует осажать углекислым аммонием (см. работу № 197), в то время как Moissan предпочитает осажать двууглекислым натрием. Раствор хлористого марганца насыщают углекислым газом, прибавляют затем раствор двууглекислой соды и оставляют стоять до тех пор, пока прекратится увеличение количества осадка. После этого промывают водой, содержащей углекислый газ.

*Свойства.* Белый как снег, тонкий порошок во влажном состоянии очень легко окисляется и при этом в большинстве случаев, вследствие образования  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , окрашивается в буроватый цвет. Чистый сухой углекислый марганец  $\text{MnCO}_3$  сравнительно устойчив на воздухе. Соль постоянно содержит воду, которую теряет полностью при продолжительном высушивании при 70—100°; при высушивании в вакууме уже при 70° происходит отщепление углекислого газа, и получается основная соль. Кипящей водой  $\text{MnCO}_3$  медленно гидролизуются; поэтому промывать его лучше холодной водой.

199. **Щавелевокислый марганец**  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (А IX, X).

а) *Способ Кеслера* (Kessler, 1872). Раствор марганцевокислого калия ( $\text{KMnO}_4$ ) насыщенный при 60°, вливают в раствор щавелевой кислоты, ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), насыщенный при нагревании и содержащий уксусную кислоту:  $2\text{KMnO}_4 + 2\text{CH}_3\text{COOH} + 7\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = 2\text{MnC}_2\text{O}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{CH}_3\text{COOK} + 10\text{CO}_2$ . Выпадает щавелевокислый марганец, его взбалтывают в закрывающейся склянке с тройным

объемом воды. После отсасывания отделяют сифоном жидкость и затем поступают таким же образом до тех пор, пока щавелево-кислая соль будет чистой (приблизительно 20 раз). После этого отсасывают и осадок сушат.

б) *Способ Рюста* (Rüst, 1887). Разбавленный раствор чистого хлористого марганца, который не должен содержать свободную кислоту, нагревают в колбе до кипения и осаждают кипящий раствор углекислым аммонием. Когда осаждение будет окончено, оставляют стоять на водяной бане один час;  $MnCO_3$  переходит при этом в более легко промываемую форму. Промывают посредством декантации холодной водой до исчезновения реакции на хлор. Затем обливают осадок горячей водой и прибавляют концентрированный раствор щавелевой кислоты до тех пор, пока прекратится выделение углекислого газа. Жидкость должна быть горячей и должна иметь ясно кислую реакцию. Осадок промывают, отсасывают и сушат.

*Свойства.* Кристаллический порошок; соль, осажденная при нагревании, белого цвета и имеет состав  $MnC_2O_4 \cdot 2 H_2O$ , в то время как соль осажденная на холоду представляет собою тригидрат и окрашена в розовокрасный цвет. В воде щавелевокислый марганец едва растворим, в сухом состоянии он устойчив на воздухе, при нагревании до  $100^\circ$  теряет кристаллизационную воду.

200. *Двуокись марганца*  $MnO_2$  и гидрат двуокиси марганца  $MnO_2 \cdot H_2O$  (обыкновенно неправильно называют перекисью марганца) (А III, IX, X; В IV, XII).

а) *Сухой способ Гебеля* (Göbel) 1 вес. ч. углекислого марганца, не содержащего железа, смешивают с 2 вес. ч. хлорнокислого калия, который предварительно расплавляют и после застывания растирают в тонкий порошок (т. пл.  $334^\circ$ ). Смесь нагревают медленно и осторожно до плавления:  $8MnCO_3 + 15KClO_3 = 15KCl + 8CO_2 + 370 + 8MnO_2$ . Когда прекратится выделение кислорода, дают охладиться и промывают сплавленное вещество водой. Затем двуокись марганца сушат при нагревании.

б) *Мокрый способ Бейльштейна и Явейна* (Beilstein и Jawein, 1879). Углекислый марганец, не содержащий железа, растворяют в концентрированной азотной кислоте. В кипящий раствор вносят небольшими порциями хлорноватокислый калий. При этом осаждается  $MnO_2$ :  $3Mn(NO_3)_2 + KClO_3 + 3H_2O = 6KCl + 6HNO_3 + 3MnO_2$ . Берут пробу фильтрата и убеждаются в полноте осаждения, разбавляют затем водой, фильтруют, промывают и сушат при  $100^\circ$ . Полученная таким образом двуокись марганца представляет собою черный, кристаллический порошок.

в) *Получение гидрата двуокиси марганца по Отто* (Otto, 1885). К раствору хлористого марганца или марганцевого купороса (1:5) приливают избыток раствора кальцинированной соды (1:10). Выпадает углекислый марганец. Жидкость насыщают (не сливая ее) хлором и оставляют стоять 24 часа; по окончании этого времени жидкость должна еще сильно пахнуть хлором. Декантируют и обрабатывают осадок разбавленной (по меньшей мере 10%-ной) азотной кислотой, чтобы удалить присутствующее еще некоторое количество углекислой соли. В заключение декантируют и промывают водой до тех пор, пока осадок сделается чистым. После этого отсасывают и

сушат в сушильном шкафу. Получается бурочерный, почти черный, похожий на сажу, порошок, которому приписывают формулу  $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}(\text{OH})_2$ . Предложена была и другая формула  $3\text{MnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При нагревании препарат может быть обезвожен только при частичном разложении. Выход 80—90%.

Можно также исходить из углекислой соли, которую обливают раствором соды и пропускают хлор. Или осаждают раствор соли марганца щелочным раствором хлорноватистокислого натрия (Eau de Labarraque). Уравнение реакций: 1.  $\text{MnCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + \text{CO}_2 + \text{MnO}_2$ ; 2.  $\text{MnCO}_3 + \text{NaClO} = \text{MnO}_2 + \text{NaCl} + \text{CO}_2$ ; 3.  $\text{MnCl}_2 + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + \text{NaCl} + 2\text{HCl}$ . Свободная соляная кислота нейтрализуется щелочной жидкостью, двуокись марганца гидратируется.

*Свойства.* Двуокись марганца окрашена в темнобурый, почти черный цвет, при  $500^\circ$  отдает по Hempel'ю и Schubert'у (Ztschr. Elektrochemie 18, 1912, стр. 729) кислород и переходит при  $531^\circ$  в  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , при  $940^\circ$  (если нет доступа воздуха) в  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . При нагревании с  $\text{H}_2\text{SO}_4$  двуокись марганца выделяет кислород, с соляной кислотой — хлор. Для получения хлора применяют минерал пиролюзит, главной составной частью которого является  $\text{MnO}_2$ . Гидрат  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  имеет амфотерный характер, т. е. проявляет основные и кислотные свойства. В виде кислоты его пишут  $\text{H}_2\text{MnO}_3$  и называют марганцеватистой кислотой.

201. **Марганцевистокислый калий**  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  (С 1, V, XII). Реакцию ведут по уравнению:  $2\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O} + \text{K}_2\text{MnO}_4$ . Теоретические количества 14 вес. ч.  $\text{KMnO}_4 + 5$  вес. ч.  $\text{KOH}$ ; теоретический выход 8,78 вес. ч.  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ .

а) *Сухой способ.* В железной чашке нагревают едкое кали с очень небольшим количеством воды до тех пор, пока вещество сделается жидким. Затем постепенно вносят марганцевокислый калий, растертый в порошок. Сначала сплавленное вещество остается жидким, когда же будет прибавлено большее количество  $\text{KMnO}_4$ , оно делается более густым и наконец превращается в сухую, порошкообразную массу. В общем надо нагревать два часа до слабого красного каления. Осадок растирают в порошок и сохраняют без доступа воздуха. Выход до 60%.

б) *Способ Ашоффа* (Aschoff, 1860). Насыщенный раствор марганцевокислого калия кипятят с 33,5%-ным раствором  $\text{KOH}$  (с уд. весом 1,33), до полного прекращения выделения кислорода. При охлаждении из прозрачного зеленого раствора выпадает кристаллический порошок марганцевокислого калия, который после того, как будет слит маточный раствор, помещают на пористую глиняную пластинку. Затем его растворяют в разбавленном едком кали (10—15%) и концентрируют раствор в вакууме над серной кислотой. Выпадают почти черные, непрозрачные кристаллы, твердые и хрупкие; сливают с них маточный раствор и быстро сушат фильтровальной бумагой.

*Марганцевистокислый калий* окрашен в темный оливковозеленый цвет и сейчас же гидролизуется водой:  $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{KOH} + \text{MnO}_2 + 2\text{KMnO}_4$ . Раствор окрашен в малиновокрасный цвет (минеральный хамелеон).

**202. Марганцевистокислый барий.** Называется также зеленым Kasselera, Rosentiehl'я или марганцевой (А IV, XII).

а) *Способ Вёлера* (Wöhler, 1832). Расплавляют хлорноватокислый калий (1 вес. ч.) и вносят в него гидрат окиси бария (2 вес. ч.). Когда он совершенно растворится, прибавляют тончайший порошок чистой двуокиси марганца (1 вес. ч.) и нагревают так сильно, чтобы из хлорноватокислого калия выделялся кислород. Общее уравнение реакции:  $\text{KClO}_3 + 3\text{MnO}_2 + 3\text{Ba(OH)}_2 = \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{BaMnO}_4$ . Когда прекратится выделение кислорода, растирают осадок в порошок и кипятят его с водой. После этого промывают разбавленной азотной кислотой, затем водой, сушат и нагревают до слабого красного каления.

б) *Способ Розенштиля* (Rosenstiel, 1864). Смешивают 1 вес. ч. тончайшего порошка пиролюзита с 4 вес. ч. азотнокислого бария и с 6—8 вес. ч. гидрата окиси бария; смесь немного увлажняют. Затем смесь медленно нагревают до слабого красного каления и держат при этой температуре по меньшей мере один час. После этого дают охладиться, разбивают осадок на куски, обрабатывают кипящей водой, промывают холодной водой и сушат при 100°. Препарат должен иметь формулу  $3\text{BaO} \cdot 2\text{MnO}_3 = 2\text{BaMnO}_4 \cdot \text{BaO}$ , следовательно, он представляет собою основную марганцевистокислую соль. Простейшее уравнение, отвечающее приблизительно вышеуказанным количествам, будет следующее:  $2\text{MnO}_2 + \text{Ba(NO}_3)_2 + 3\text{Ba(OH)}_2 = 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ba(NO}_2)_2 + (3\text{BaO} \cdot 2\text{MnO}_3)$ .

*Марганцевистокислый барий* образует красивый зеленый порошок, не устойчивый во влажном состоянии и не изменяющийся в сухом состоянии. Он выдерживает без разложения нагревание до темного красного каления.

## Железо

**203. Восстановленное железо** (А III, V, XII). Возможно чистую окись железа, или гидрат окиси, прокалывают на воздухе, чтобы выделить всю воду, а также чтобы разложить присутствующую еще в некотором количестве соль окиси железа и летучих кислот. Затем порошкообразную окись железа насыпают тонким слоем в тугоплавкую стеклянную трубку, соединенную с трубочками, одной подводящей и другой отводящей газ, и с двумя асбестовыми пробками. Можно также насыпать окись железа в фарфоровую лодочку, в этом случае асбестовых пробок может и не быть. Вытесняют воздух чистым сухим водородом, который сначала промывают раствором свинцового сахара в едком натре, потом раствором медного купороса и, наконец, сушат английской серной кислотой. Этим способом очищают от сероводорода, мышьяковистого водорода и углеводородов. Когда трубка будет наполнена водородом, ее постепенно нагревают до темного красного каления и поддерживают эту температуру до тех пор, пока еще выделяются водяные пары (проба холодной стеклянной пластинкой, на которой оседают пары). Чтобы вода, сгущающаяся в трубке, не стекала обратно в нагретые места, трубку помещают в наклонном положении, наклоняя ее выходной

конец. Хотя восстановление происходит уже при температуре ниже темнокрасного каления, но полученное при этой температуре железо пирофорно (т. е. загорается на воздухе). Не следует нагревать и выше темнокрасного каления, так как легко происходит спекание железа. В заключение охлаждают в токе водорода (предварительно растерев в порошок) и сохраняют в плотно закрывающейся баночке. Восстановленное железо содержит почти всегда некоторое количество соединений железа особенно  $\text{Fe}_3\text{O}$  и  $\text{FeO}$  (о получении чистого железа см. Hönigschmid, Berl. Ber. 56, 1923, стр. 1475).

Восстановленное железо—матовый темносерый порошок. Черная окраска указывает на присутствие закиси железа. На влажном воздухе порошок постепенно окисляется; при нагревании на воздухе он сгорает в  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В разбавленных кислотах железо должно полностью растворяться, и при действии выделяющегося при этом водорода свинцовая бумажка не должна буреть. Чтобы сделать испытание на мышьяк, готовят раствор хлорного железа, не содержащий хлора, и действуют на него раствором хлористого цинка: по истечении одного часа не должно появляться никакого темного окрашивания от выделяющегося мышьяка. Если исходным веществом была осажденная окись железа, могут присутствовать следы адсорбированных солей щелочных металлов. В этом случае восстановленное железо при кипячении с водой показывает щелочную реакцию (проба на красную лакмусовую бумагу).

204. **Закись железа**  $\text{FeO}$  из щавелевокислого железа  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (А III; В IX, XII). Нагревают щавелевокислое железо в токе газа, не имеющего ни окислительных, ни восстановительных свойств (например, в токе углекислого газа) приблизительно до  $500^\circ$ .  
$$\text{FeC}_2\text{O}_4 = \text{CO} + \text{CO}_2 + \text{FeO}.$$

*Получение щавелевокислого железа.* Чистый прозрачный раствор железного купороса осаждают умеренным избытком щавелевокислого аммония. Выпадает желтый осадок  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Сначала отмывают на холоду посредством декантации образовавшийся сернокислый аммоний и избыток реактива. Затем фильтруют, отсасывают и сушат при  $100^\circ$ . Щавелевокислое железо почти нерастворимо в воде и в разбавленных кислотах, но растворяется в растворе сернокислого окисного железа. Чистое щавелевокислое железо на воздухе не изменяется, но во влажном состоянии, когда оно содержит щавелевокислый аммоний, быстро окисляется; поэтому его следует промывать быстро и тщательно.

*Получение закиси железа.* а) Берут тугоплавкую стеклянную трубку, которая должна быть вдвое длиннее печи для трубок. Конец той части, которая выдается из желобка, вытягивают в узкую трубочку, на небольшом расстоянии перед желобком умеренно суживают посредством вытягивания. Трубку наполняют щавелевокислым железом, насыпая его рыхлым слоем, и закрывают передний открытый конец трубки пробкой с трубочкой. Затем вытесняют воздух из трубки сухим и чистым углекислым газом и нагревают в токе углекислого газа до темного красного каления. Реакцию можно считать оконченной, когда прекратится выделение окиси углерода. В этом случае газ, выделяющийся из трубки, будет

полностью растворяться в едком натре. Охлаждают в токе углекислого газа и запаивают трубку, отводящую газ (часть трубки, лежащую вне желобка), после чего быстро закрывают пробкой выходное отверстие. После этого приподнимают трубку и дают закиси железа упасть через суженную часть в заплавленный конец трубки. В заключение запаивают вытянутую и суженную часть.—b) Реакцию можно вести и в тигле Розе, который наполняют шавелевокислым железом на  $\frac{3}{4}$  его объема. Воздух из тигля вытесняют углекислым газом и медленно нагревают в токе этого газа. В конце нагревают некоторое время до светлого красного каления, охлаждают в токе углекислого газа и помещают в хорошо закрывающуюся, наполненную углекислым газом, баночку.

Закись железа в свежеприготовленном состоянии, особенно пока она еще теплая, пирофорна, но она теряет это свойство при сильном прокаливании в токе углекислого газа и последующем охлаждении в токе этого же газа. В большинстве случаев закись железа содержит приблизительно  $1\frac{1}{2}\%$  окиси железа (Berl. Ber. 44, 1911, стр. 1608).

205. Хлористое железо (безводное и содержащее кристаллизационную воду) (A III, V, XI, XII; C I).

a) *Безводное хлористое железо*  $\text{FeCl}_2$ . Безводное хлористое железо можно получить, пропуская сухой хлористый водород над порошком железа, нагретым до красного каления. Железо сейчас же покрывается сильно светопреломляющими бесцветными или белыми кристалликами хлористого железа. Довести эту реакцию до конца очень трудно и возгонять  $\text{FeCl}_2$  в стеклянной трубке нельзя, потому что температура возгонки выше температуры плавления стекла. Поэтому обыкновенно исходят из хлорного железа, которое восстанавливают водородом.

В довольно большую реторту с тубусом помещают 20 г чистого и сухого хлорного железа  $\text{FeCl}_3$ , быстро закрывают тубус пробкой с трубкой, подводившей газ, (она должна доходить почти до хлорного железа) и сейчас же пропускают сильный ток чистого водорода. Когда воздух из реторты будет вытеснен, нагревают реторту возможно равномернее до темного красного каления; восстановление начинается уже при  $200^\circ$ . Реакцию можно считать оконченной, когда прекратится образование  $\text{HCl}$  (проба лакмусовой бумагой). В реторте остается  $\text{FeCl}_2$  в виде белой кристаллической массы; но большую часть хлористое железо бывает окрашено в желтоватый или буроватый цвет следами  $\text{FeCl}_3$ . Охлаждают реторту в токе водорода до тех пор, пока ее можно будет взять в руки, затем разбивают над листом гладкой бумаги. Быстро вынимают щипцами осколки и помещают препарат в сухую, теплую и плотно закрывающуюся баночку. Выход 90—95%.

Хлористое железо  $\text{FeCl}_2$  образует бурные или белосерые блестящие кристаллические пластинки, которые расплываются во влажном воздухе, плавятся при красном калении и медленно возгоняются при сильном красном калении.

b) *Водное хлористое железо*  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Чистое железо растворяют в концентрированной соляной кислоте; при этом, если нужно, нагревают. Небольшая часть железа должна остаться нерастворен-

ной, чтобы избежать образования хлорного железа. В конце нагревают до кипения и быстро фильтруют в колбу, сполоснутую концентрированной соляной кислотой. Как только окончится фильтрование, над поверхностью раствора (но не в раствор) пропускают чистый углекислый газ и дают медленно охлаждаться. Если раствор был получен должной концентрации, выпадают красивые кристаллы хлористого железа, которые по окончании охлаждения отделяют от жидкости декантацией, быстро сушат фильтровальной бумагой или отжимают и затем высушивают окончательно при температуре не выше 30° в медленном токе углекислого газа. Кристаллы следует сохранять при полном отсутствии воздуха, лучше всего в атмосфере углекислого газа. Выход 70%.

При охлаждении раствора, насыщенного при кипячении, кристаллизуется гексагидрат, из кипящего же раствора соль с  $4\text{H}_2\text{O}$ , представляющая собою продажную соль. Она образует синевато-зеленые прозрачные кристаллы, которые на воздухе делаются травянистозелеными. Они гигроскопичны и очень легко изменяются на воздухе, покрываясь бурой пленкой основной соли окисного железа. Соль легко растворяется в спирте и в воде, при нагревании она плавится в кристаллизационной воде, в эксикаторе над серной кислотой выветривается и делается белой.

Надо указать, что раствор хлористого железа может быть получен и при разложении сернистого железа соляной кислотой. Выделяющийся сероводород препятствует окислению, невыгодным являющийся выпадение порошкообразной серы.

#### 206. Железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (А III, ХIII; В XI; С I).

а) *Кристаллы железного купороса.* Железо, очищенное от ржавчины (фортепьянная проволока, тонкие гвозди, восстановленное железо и т. п.) растворяют при умеренном нагревании в 20—25% серной кислоте (не кипятить); небольшая часть железа остается нерастворившейся. Это оставшееся железо препятствует образованию соли окиси железа и растворению присутствующей меди. Раствор быстро фильтруют в колбу и слабо подкисляют серной кислотой. После охлаждения насыщают раствор сероводородом, закрывают колбу и оставляют стоять три дня. По истечении этого времени жидкость должна сильно захнуть  $\text{H}_2\text{S}$ . Нагревают на паровой бане и фильтруют в колбу; в осадке остаются уголь, сернистая медь, сернистое олово, сернистый мышьяк и т. д. Над фильтратом пропускают чистый углекислый газ до вытеснения воздуха и кипятят до испарения, приблизительно, половины объема, после чего дают раствору кристаллизоваться в атмосфере углекислого газа. Кристаллы помещают в воронку, дают стечь с них жидкости, промывают небольшим количеством холодной воды, затем спиртом и сушат между листами фильтровальной бумаги при обыкновенной температуре. Кристаллы сохраняют без доступа воздуха.

Железный купорос образует синевато-зеленые, моноклинические острые призмы, которые выветриваются на воздухе (белые края), затем быстро окисляются и превращаются в желто-бурый порошок основной сернокислой соли окиси железа. Это же соединение выпадает на воздухе и из водного раствора. При 115° железный купорос теряет 6 молекул кристаллизационной воды и



при 280° делается безводным (легче всего в токе водорода), превращаясь в бледный желтоватобелый порошок. При прокаливании на воздухе получается окись железа.

б) *Преципитированный железный купорос*. Растворяют 3 вес. ч. чистого железа в 13 вес. ч. 22%-ной серной кислоты при нагревании (не кипятить!). Когда выделение газа почти закончится, фильтруют в 6 вес. ч. спирта 90—91% по объему и при этом все время мешают.

Железный купорос выпадает в виде светлого синеватозеленого порошка. Фильтруют и сейчас же отсасывают, сушат возможно быстрее при обыкновенной температуре до исчезновения запаха спирта и до тех пор, пока преципитат делается сухим, как пыль. Так как сернокислая соль окиси железа растворима в спирту, препарат более не содержит окисного железа. Он представляет собою светлозеленый порошок, содержит обыкновенно воды меньше нормального количества и выветривается на воздухе.

207. *Двойная сернокислая соль железа и аммония или калия (А I).*

а) *Двойная сернокислая соль железа и аммония или соль Мора*  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ . Готовят из 1 вес. ч. сернокислого аммония раствор, насыщенный при 70° (конечно, он должен быть бесцветным); точно так же готовят раствор 2,1 вес. ч. чистого железного купороса. Растворы подкисляют очень слабо серной кислотой и (если это необходимо) фильтруют каждый отдельно, а затем смешивают при 70°. Смеси дают кристаллизоваться или ее преципитируют. Дают жидкости стечь с кристаллов, промывают их возможно меньшим количеством холодной воды, снова дают стечь жидкости и сушат при обыкновенной температуре между листами фильтровальной бумаги. Преципитат фильтруют и отсасывают, промывают небольшим количеством холодной воды, отжимают и сушат при обыкновенной температуре до тех пор, пока порошок не будет приставать к бумаге. Растворимость соли Мора при 15° значительно меньше растворимости обоих компонентов, так что при правильной работе в растворе остается только приблизительно одна девятая часть вещества. Маточный раствор обыкновенно концентрируют, чтобы получить еще некоторое количество соли. Выход 80—90%.

Кристаллы прозрачны, синеватозеленого цвета, ромбической системы. Они почти не изменяются на воздухе и уже ниже 100° теряют кристаллизационную воду. Преципитат образует почти белый или светлозеленый порошок. В спирту соль едва растворима; поэтому концентрированный ее раствор часто осаждают спиртом (см. железный купорос).

б) *Сернокислая соль железа и калия*  $\text{K}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Способ приготовления этого препарата одинаков со способом приготовления препарата а). Но так как сернокислый калий растворим значительно труднее, чем сернокислый аммоний, надо брать значительно больше воды. Берут молекулярные количества сернокислого калия и железного купороса, готовят отдельно из каждой соли раствор, насыщенный при 70°, смешивают эти растворы горячими и дают кристаллизоваться или преципитируют. Маточный раствор следует концентрировать еще раз, чтобы получить больше вещества. Соль образует бледные синеватозеленые мелкие кристаллики.

208. **Закись-окись железа**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (В IV, IX, XII). По Liebig'у и Wöhler'у, закись-окись железа получают *сухим способом*, для чего сухое безводное хлористое железо, смешанное с должным количеством кальцинированной соды, оставляют без доступа воздуха при слабом красном калении:  $3\text{FeCl}_2 + \text{O} + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 = 6\text{NaCl} + 3\text{CO}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4$ . После охлаждения сплавленное вещество обрабатывают холодной водой, при чем закись—окись железа остается в виде черного порошка.

*Мокрым способом* получают гидрат закиси-окиси железа, для чего смешивают растворы железного купороса и серноокислой соли окиси железа, взятые в молекулярных количествах, и вливают смесь в кипящий раствор едкого кали, взятого в избытке:  $(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 8\text{KOH} = 10\text{H}_2\text{O} + 4\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Почти черный осадок быстро промывают горячей водой посредством декантации, затем отсасывают, отжимают и, наконец, сушат в эксикаторе над серной кислотой или хлористым кальцием в атмосфере водорода. После высушивания растирают и получают темнобурый порошок, состав которого отвечает приблизительно формуле  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Выход 80—90%.

*Закись-окись железа* или ее гидрат во влажном состоянии окисляется на воздухе в бурую окись железа. При действии небольшого количества кислоты  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  разлагается на  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и раствор соли закиси; при продолжительном действии большого количества кислоты получается раствор солей закиси и окиси железа.

209. **Гидрат окиси железа и окись железа** (В IX, XI, XII; С II).

а) *Осаждение раствора соли окиси железа*. Растворы солей окисного железа осаждают едким натром или аммиаком; в осадке получается гидрат окиси железа. Растворы хлорного железа дают при этом осадок, который с трудом может быть отмыт от хлора; лучше всего исходить из раствора азотнокислого железа. При правильной работе в большинстве случаев осадок может быть хорошо отфильтрован; но при промывании посредством декантации небольшая часть осадка переходит в коллоидное состояние и более уже не осаждается. Лучше всего работать следующим образом.

30 г восстановленного железа растворяют в разбавленной азотной кислоте под конец при нагревании. Если необходимо, раствор фильтруют и испытывают затем на присутствие соли закисного железа (красной кровяной солью, которая не должна давать ни синего окрашивания, ни тем более синего осадка). Если таковая еще присутствует, прибавляют несколько кубических сантиметров концентрированной азотной кислоты и кипятят до прекращения выделения окислов азота, после чего снова делают пробу на присутствие соли закиси железа. К раствору азотнокислого железа прибавляют приблизительно 5 г азотнокислого аммония, разбавляют до тех пор, пока раствор сделается желтобурым, и осаждают, нагрев до кипения, избытком раствора аммиака. Затем кипятят еще 5—10 минут, после чего жидкость должна заметно пахнуть аммиаком. Дают осадку осесть и сливают раствор. Осадок снова кипятят с водой и т. д. до тех пор, пока сливаемая жидкость не будет больше давать реакции на аммиак и азотнокислую соль. После этого осадок отсасывают и,

если необходимо, промывают горячей водой. Теперь осадок представляет собою гидрат окиси железа, содержащий воду  $\text{Fe}(\text{OH})_3 + x\text{H}_2\text{O}$ . Сушат его при  $100^\circ$  и растирают в порошок.

При  $100^\circ$  выделяется неопределенное количество воды. Если бы нормальный гидрат окиси имел формулу  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , формулы гидратов, высушенных при  $100^\circ$ , были бы от  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3,3\text{H}_2\text{O}$  до  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,8\text{H}_2\text{O}$ . Чтобы расчитать выход препарата, необходимо определить в отдельной пробе препарата содержание воды в гидрате, что можно сделать посредством прокаливания в тигле. Выход 85—95%.

*Гидрат окиси железа* представляет собою краснобурый или темнобурый, очень плотный порошок; в кислотах (именно в азотной кислоте) он трудно растворяется и тем труднее, чем меньше воды он содержит. При осаждении гидрат легко делается коллоидным.

б) *Приготовление окиси железа*. Лучшее всего сильно прокалить чистый гидрат окиси железа до постоянного веса.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  можно получить и при сильном прокаливании азотнокислой соли окиси железа, а также,—но это уже труднее,—при прокаливании сернокислой соли.

Совершенно иначе получает чистую окись железа L. Brandt (Chem. Ztg. 1908, стр. 848; 1916, стр. 605, 607, 631.—Fres. Ztschr. analyt. Chemie 40, 1901, стр. 809; 42, 1903, стр. 183). Раствор хлорного железа, не содержащий азотнокислой соли, разбавленный и подкисленный азотной кислотой, вливают в делительную воронку и взбалтывают с эфиром. Из присутствующих хлористых солей в эфире растворимы только  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{CoCl}_2$  (хлористый кобальт может присутствовать, конечно, только в виде следов и его можно удалить из эфирного раствора, взбалтывая с эфирным раствором соляной кислоты уд. веса 1,104, в котором он растворяется. После отделения сливают водный раствор и снова взбалтывают его с эфиром и т. д. Эфирные вытяжки соединяют и фильтруют в реторту, из которой затем отгоняют эфир. После этого пропускают через реторту воздух для удаления последних следов эфира. Осадок обрабатывают азотной кислотой, раствор переносят в чашку с плоским дном и выпаривают. Снова обрабатывают азотной кислотой и повторяют всю работу раза два; при последней обработке прибавляют чистый азотнокислый аммоний. Остается буро-красная масса, которую растирают в порошок. 40 или 50 г этого порошка помещают в платиновую чашку и слабо прокаливают, после чего прибавляют кислого углекислого аммония и нагревают при помешивании до красного каления. Эту операцию повторяют до тех пор, пока вес чашки делается постоянным:  $2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 6\text{NH}_4\text{HCO}_3 = 15\text{H}_2\text{O} + 6\text{CO}_2 + 6\text{N}_2\text{O} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Осадок представляет собою чистую и сравнительно легко растворимую окись железа.

*Окись железа*, приготовленная по способу Гедваля (Hedwall, Ztschr. anorgan. Chem. 121, 1922, стр. 217), представляет собою светло-оранжевое, буро-красное или фиолетовокрасное вещество; окраска бывает тем более темной, чем выше была температура приготовления препарата. Обыкновенная окись железа окрашена в краснобурый цвет или в бурый, как ржавчина. Причиной различной окраски является различная агрегация частиц. На воздухе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  притягивает водяные пары. В кислоте, вообще говоря, окись железа растворяется очень

трудно; лучше всего она растворяется в 16-кратном по весу количестве кипящей смеси из 8 вес. ч. серной кислоты и 3 вес. ч. воды. Начиная приблизительно от  $1200^{\circ}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  выделяет кислород и превращается в  $\text{FeO}$ .

**Испытание.** Частым спутником железа является марганец. Готовят раствор хлористой соли (не содержащий соляной кислоты) и прибавляют такое количество раствора уксуснокислого натрия, чтобы появилось интенсивное красное окрашивание. Затем сильно разбавляют раствор и кипятят долгое время, чтобы все железо выпало в виде уксуснокислой соли. Фильтрат должен быть бесцветным. К нему прибавляют нашатырь и аммиак в таком количестве, чтобы запах последнего ощущался, и осаждают сернистым аммонием. Если препарат был чист, не получается никакого осадка; если присутствовал марганец, выпадает сернистый марганец мясокрасного цвета.

#### 210. Раствор хлорного железа (A IV, XI).

а) *Обычный способ получения.* Растворяют железо в соляной кислоте, если нужно, умеренно нагревая. Техническое железо содержит углерод; часть его выделяется при растворении в кислоте в виде углеводородов, большая же часть выпадает в виде осадка. Если раствор не должен содержать свободной кислоты, соляной кислоты берут меньше, чем это необходимо для растворения железа. Раствор фильтруют и пропускают в него чистый хлор. Первоначальный бледнозеленый цвет изменяется в желтобурый и бурокрасный. Время от времени берут пробу и испытывают ее на содержание соли закиси железа (после удаления кипячением свободного хлора прибавляют красную кровяную соль). Когда все хлористое железо превратится в хлорное, удаляют кипячением избыток хлора, и раствор концентрируют или разбавляют, смотря по надобности.

Вместо хлора можно окислять и азотной кислотой, но в этом случае следует повторно выпаривать с концентрированной соляной кислотой до тех пор, пока осадок не будет больше давать реакции на азотную кислоту. Уравнение реакции:  $3\text{FeCl}_2 + 3\text{HCl} + \text{HNO}_3 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + 3\text{FeCl}_3$ . Осадок обыкновенно не растворяется полностью в воде, потому что он содержит примесь основной соли хлорного железа.

б) *Liquor Ferri sesquichlorati.* 1 ч. железа нагревают с 4 ч. 25%-ной соляной кислоты в большой колбе до прекращения выделения газа. Горячую еще жидкость фильтруют, остаток промывают, сушат и взвешивают; он состоит главным образом из нерастворившегося железа. На каждые 100 ч. растворившегося железа к раствору, находящемуся в колбе, прибавляют 260 ч. 25%-ной соляной кислоты и 135 ч. 25%-ной азотной кислоты и нагревают на водяной бане до тех пор, пока взятая и разбавленная водой капля не будет больше синеть при прибавлении раствора красной кровяной соли. Жидкость переливают в чашку и выпаривают на водяной бане, пока на каждые 100 г взятого железа будет получено 483 г концентрированного раствора. Обрабатывают водой, снова выпаривают до 483 г и повторяют операцию, пока проба раствора после охлаждения не будет больше давать реакции на  $\text{HNO}_3$ . После этого к теплой еще жидкости прибавляют такое количество воды, чтобы в 1000 г раствора

содержалось 100 г железа. Раствор должен быть прозрачным, желто-бурого цвета и не должен содержать свободной  $\text{HCl}$  (проба: стеклянная палочка, смоченная  $\text{NH}_3$ , когда ее держат над раствором, не должна дымить). В растворе не должен присутствовать свободный хлор. Содержание  $\text{FeCl}_3$  должно быть равно 29,05%; уд. вес 1,28 до 1,282. Сохранять препарат следует защищенным от света.

*Свойства раствора хлорного железа.* Вследствие гидролиза раствор имеет кислую реакцию и часто рассматривается как коллоидный раствор гидрата окиси железа:  $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3\text{Cl}^-$ . Из сильно разбавленных растворов при кипячении выпадает основная хлористая соль. Концентрированные растворы растворяют свежес осажденный гидрат окиси железа и не выделяют его при разбавлении или кипячении, но при прибавлении кислот или солей осадок выпадает. Недиссоциированные растворы желтого цвета, диссоциированные — бурого. Из сильно концентрированных растворов (100 ч.  $\text{FeCl}_3 + 63,5$  ч.  $\text{H}_2\text{O}$ ) выпадает кристаллический гидрат  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; из раствора, сконцентрированного до сиропобразного состояния, выпадает еще гидрат  $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллы оранжевожелтого цвета или красноватого. Продажное твердое хлорное железо представляет собою  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , смешанное с некоторым количеством основной соли; окрашено в оранжевый цвет.

**211. Безводное хлорное железо  $\text{FeCl}_3$  (А III; В VI).** В качестве исходного вещества лучше всего брать очищенную железную проволоку (в виде кусочков 1 м толщины, 6—8 см длины). Можно взять и тонкие гвоздики, но железо в виде порошка рекомендовать нельзя, потому что часть его, не вошедшую в реакцию, нельзя будет отделить от хлорного железа.

50 г железа помещают в реторту с тубусом на  $\frac{3}{4}$  л. В пробку вставляют трубку, подводящую газ; она должна быть опущена почти до железа. Затем пропускают хлор, предварительно высушивая его пропусканием через две промывные склянки с  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Следует приготовить второй прибор для выделения хлора, которым заменяют первый, когда в нем кончится реакция, чтобы в работе не было значительного перерыва. Когда весь прибор будет наполнен хлором, нагревают реторту горелкой с большим пламенем или лучше на небольшой газовой печи. Железо скоро начинает раскаляться; появляются бурные пары  $\text{FeCl}_3$ , которые конденсируются на холодных частях реторты в виде зеленых с отливом похожих на графит листочков. Одновременно готовят прибор с промывной склянкой для получения  $\text{CO}_2$ . Когда раскаливание железа прекратится и при просвечивании реторты не будет более заметно значительных количеств железа, уменьшают нагревание, после некоторого охлаждения убирают прибор для выделения хлора и промывные склянки и сейчас же присоединяют находящийся уже в действии прибор для выделения  $\text{CO}_2$ . Как только из реторты будет вытеснен хлор, теплую еще реторту разбивают над листом гладкой бумаги. Хлорное железо, приставшее к верхней части реторты, вынимают при помощи стеклянной палочки. Осколки стекла и неизменившиеся кусочки проволоки быстро отбирают при помощи щипцов, после чего помещают железо в предварительно нагретую баночку и сейчас же плотно ее закрывают. Вся эта заключительная работа должна быть выполнена

быстро, потому что хлорное железо расплывается во влажном воздухе. Кусочки железа, не вошедшие в реакцию, споласкивают, высушивают и взвешивают; при вычислении выхода вес их вычитают из веса взятого железа. Выход 75 — 90%.

*Свойства.* Темнозеленые с отливом с металлическим блеском листочки и корочки, быстро расплывающиеся во влажном воздухе в бурные капли. Листки гексагональной системы, в проходящем свете они красного цвета, в падающем свете металлического темно-зеленого.  $\text{FeCl}_3$  испаряется, начиная со  $100^\circ$ . В воде оно растворяется с сильным разогреванием, образуя красноватый раствор кислой реакции. Хлорное железо растворяется и в спирте и в эфире.

212. Азотнокислая соль окиси железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (В I, XI, С IX).

а) Восстановленное железо растворяют в 50 — 56%-ной  $\text{HNO}_3$ , в конце реакции нагревают некоторое время, не давая раствору кипеть. Пробу фильтрата испытывают на содержание соли закиси железа. Если последней не будет обнаружено, фильтруют весь раствор, концентрируют его на водяной бане, после чего оставляют стоять в эксикаторе над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до кристаллизации. По Büchner'у, железо растворяют на холоду в 46%-ной  $\text{HNO}_3$  до тех пор, пока раствор, зеленоватый вначале, начнет окрашиваться в красный цвет. Затем прибавляют равный объем 72%-ной  $\text{HNO}_3$  и дают охладиться ниже  $15^\circ$ . Так как  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  почти нерастворимо в конц.  $\text{HNO}_3$ , быстро выпадают почти бесцветные кристаллы.

б) К горячему раствору  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  приливают горячий раствор  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , до прекращения выпадения  $\text{BaSO}_4$ :  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = 3\text{BaSO}_4 + 2\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ . Под конец  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  следует прибавлять очень осторожно, и лучше всего работать с очень разбавленным раствором этой соли. Концом реакции можно считать тот момент, когда при прибавлении раствора не появляется никакой мути. Умеренно нагревают долгое время, чтобы получить плотный осадок  $\text{BaSO}_4$ , осторожно сливают прозрачный раствор и переносят осадок на фильтр, чтобы с него стекла жидкость. С бурным фильтратом поступают как описано в способе а). Кристаллизацию концентрированного раствора можно вызвать, прибавив конц.  $\text{HNO}_3$ ; получают кубические кристаллы с  $6\text{H}_2\text{O}$ .

*Свойства.*  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  образует несколько расплывающиеся, но очень легко растворимые призмы. В чистом состоянии они бесцветны или бледножелтого цвета, обыкновенно же окрашены в бледнофиолетовый цвет, что обуславливается содержанием очень небольших количеств соединений марганца. В воздухе, особенно содержащем  $\text{NH}_3$ , кристаллы покрываются бурным налетом основной соли. Эта соль выпадает и при кипячении раствора (гидролиз).

213. Сернокислая соль окиси железа  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (В I, IV, XII).

Исходят из железного купороса, сернокислый раствор которого окисляют  $\text{HNO}_3$ , или конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при кипячении. Выгодно работать с совершенно или частично высушенным железным купоросом. Безводную соль получают при нагревании твердой соли (см. железный купорос). Соединение  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  получается в виде белого

осадка по Keppeller'у и D'Aws'у (Ztschr. phys. Chemie 62, 1908, стр. 90), если холодный насыщенный раствор  $\text{FeSO}_4$  внести в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

а) *Окисление азотной кислотой.* Растворяют 100 г  $\text{FeSO}_4$  прибавляют 18 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , после чего нагревают и вливают постепенно 8 г  $\text{HNO}_3$ :  
$$6(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = 46\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$$
После каждого прибавления  $\text{HNO}_3$  выжидают, когда окончится выделение окислов азота. После последнего прибавления делают пробу на присутствие соли  $\text{Fe}^{++}$  и, если окажется необходимым, продолжают окислять; реакция идет не совсем по вышеприведенному уравнению. Когда вся соль закиси железа будет окислена, концентрируют раствор до сиропообразного состояния, под конец на песчаной бане. При охлаждении жидкость затвердевает. Обрабатывают водой, при чем растворение происходит медленно, полученный раствор снова выпаривают. Эту обработку повторяют до тех пор, пока получится осадок, не содержащий  $\text{HNO}_3$ . Вещество, получаемое при выпаривании, содержит еще  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и воду. Его растирают в порошок, помещают в стеклянную трубку и нагревают в токе  $\text{CO}_2$  до прекращения выделения паров  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Сернокислая соль в нагретом состоянии должна быть канареечно желтого цвета, а после охлаждения — белой; грязножелтая окраска указывает на присутствие  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Выход 80 — 90%.

б) *Окисление серной кислотой.* Этот способ был предложен Мильбауером и Квадратом (Milbauer u. Quadrat, Ztsch. f. analyt. Chemie 50, 1911, стр. 601). Он основан на реакции:  $2(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 16\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ . По теории на 100 г  $\text{FeSO}_4$  необходимо взять 35,28 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Работают следующим образом. В колбу Эрленмейера помещают 10 г  $\text{FeSO}_4$ , растертого в порошок, приливают 100 см<sup>3</sup> конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и закрывают горло колбы маленькой воронкой. После этого кипятят в течение  $\frac{3}{4}$  — 1 часа. Постепенно выпадают тонкие шестисторонние таблички сернокислой соли окиси железа. Время от времени осадок исследуют под микроскопом. Если осадок состоит исключительно из вышеупомянутых табличек, работу можно считать оконченной, и осадок отсасывают через асбестовый фильтр; промывают сначала спиртом, затем абсолютным эфиром и сушат при 100° до постоянного веса. Вещество имеет состав, выражаемый формулой  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

*Свойства.* Безводное сернокислое железо белого или желтоватобелого цвета; медленно, но полностью растворяется в равном по весу количестве воды; соль желтоватого цвета растворяется легче, чем белая. Растворение происходит очень быстро в присутствии следов  $\text{FeSO}_4$ . Водный раствор окрашен в красноватый цвет; в нем присутствует в виде коллоидного раствора гидрат окиси железа (по Resouca, приблизительно имеется соотношение  $3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 : \text{Fe}(\text{OH})_3$ ). При продолжительном стоянии или при нагревании выше 80° выпадает основная сернокислая соль. Прибавление  $\text{H}_2\text{SO}_4$  препятствует процессу гидролиза, и раствор делается желтым или почти бесцветным.  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  растворяется в спирте и не растворяется в конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Гидраты сернокислой соли окиси железа получают разными способами; тетрагидрат был упомянут при способе б). По Wirth'у и Bakke (Ztschr. anorg. Chemie 87, 1914, стр. 13), из достаточно концентрированного раствора при обыкновенной температуре кри-

сталлизуется  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  в виде желтых кристалликов, которые промывают сначала небольшим количеством воды, а затем спиртом. Соль легко растворяется в воде, но из раствора сейчас же выпадает основная соль. При нагревании до  $98^\circ$  выделяются  $5\text{H}_2\text{O}$ ; при  $175^\circ$  получается безводная соль. При нагревании до светло-красного каления  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  разлагается, при чем выделяется  $\text{SO}_3$ , а в остатке получается  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

**214. Аммонийножелезные квасцы.**  $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (B I, IV, XI)

а) *Из железа.* Растворяют 25 г железа (лучше всего фортепианной проволоки или восстановленного железа) в таком количестве 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , которое содержит 66 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Жидкость, фильтруют в колбу и к фильтрату прибавляют постепенно 30 г  $\text{HNO}_3$  уд. веса 1,2. Далее работают так же, как и при получении раствора сернокислой соли окиси железа (213 а); работу заканчивают, когда будет получен раствор, не содержащий  $\text{HNO}_3$ . К горячему и концентрированному раствору прибавляют горячий раствор 29—30 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в 40—50 г воды и дают медленно охлаждаться. Прибавление кристаллика вещества значительно ускоряет кристаллизацию. Дают жидкости стечь с кристаллов, промывают их небольшим количеством холодной воды, снова дают стечь жидкости и высушивают между листами фильтровальной бумаги при обыкновенной температуре. Из маточного раствора при достаточном концентрировании на водяной бане получают еще некоторое количество кристаллов.

б) *Из железного купороса.* Растворяют 400 г  $\text{FeSO}_4$  в 400 г воды и прибавляют такое количество серной кислоты, которое содержит 70,6 г  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Раствор нагревают до кипения и прибавляют постепенно конц.  $\text{HNO}_3$  (по теории, необходимо прибавить 30,2 г  $\text{HNO}_3$ ) до полного окисления железного купороса. Из раствора удаляют избыток  $\text{HNO}_3$  (см. работу № 213 а) и выпаривают до тех пор, пока получится густой, клейкий остаток. Его растворяют в таком количестве воды, чтобы получить раствор с уд. весом 1,317—1,319 (раствор содержит 28—29% безводного сернокислого железа). К 300 г этого раствора прибавляют горячий раствор 28 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  в 100 г воды и дают медленно охлаждаться. Дальше поступают, как указано в способе а). Вообще говоря, на 400 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  необходимо 95,1 г  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

с) *Из соли Мора.* Этот способ совершенно аналогичен способу б) (различие заключается в том, что соль Мора уже содержит достаточное количество сернокислого аммония). К соли Мора добавляют недостающее количество железного купороса. Уравнение реакции:  $3[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 3(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 + 29\text{H}_2\text{O} = 2\text{NO} + 6[(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ . Берут следующие количества веществ: 100 г соли Мора, 71 г  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 230 см<sup>3</sup> 10%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (служит растворителем одновременно для обеих солей), 48 см<sup>3</sup>  $\text{HNO}_3$  уд. веса 1,12.

*Свойства.* По Ostwald'у, квасцы образуют в чистом состоянии бесцветные или желтоватые октаэдры, но обыкновенно они окрашены в фиолетовый цвет вследствие содержания следов соединений марганца. Boppell и Peman считали, что фиолетовая окраска присуща чистым квасцам (Chem. Ztrbl. 1922, 1, стр. 801). На воздухе они



окрашиваются с поверхности в желтоватобурый цвет. При нагревании до  $150^{\circ}$  кристаллы теряют почти всю кристаллизационную воду, при  $230^{\circ}$  они получаются в безводном состоянии и превращаются в желтоватобелый порошок. При прокаливании остается окись железа. Квасцы растворяются в воде, давая раствор светлого зеленоватобурого цвета; в спирте они не растворяются. Надо еще заметить, что железные квасцы трудно преципитировать обычным способом; во всяком случае слабо серноокислый раствор нельзя концентрировать слишком сильно, потому что сиропообразная жидкость при охлаждении и помешивании большею частью вся застывает.

## Никель

**215. Восстановленный никель (губчатый никель) (А X, XI; В III).** Закись никеля (она обычно содержит и окись) нагревают в токе водорода. Закись никеля получают из гидрата закиси азотнокислой, углекислой или щавелевокислой соли посредством нагревания в тигле. В чистом состоянии полученная из азотнокислой соли закись никеля — от оливковозеленого до почти черносерого цвета; содержащая же окись — чернобурого цвета.

По Mailhe (Chem. Ztg. 1907, стр. 1083), закись никеля помещают в тугоплавкую трубку слоем высотой в 3—5 см; вытесняют воздух водородом, который пропускают предварительно через NaOH и  $H_2SO_4$ , затем над накалившимися докрасна медными стружками и, наконец, через сосуд с твердым KOH. Затем трубку нагревают до  $350—400^{\circ}$ ; хотя восстановление происходит уже при  $270—280^{\circ}$ , но при этой температуре никель получается пиррофорным; при более высокой температуре он теряет это свойство. Выход почти теоретический.

Восстановленный никель представляет собою темносерый порошок; его часто применяют в качестве катализатора (например, при получении твердых масел). Чтобы никель не терял своих каталитических свойств, его сохраняют без доступа воздуха.

**216. Гидрат закиси никеля. (А IV; В IX, XIII).**

а) Исходят из раствора чистого (не содержащего железа и кобальта)  $Ni(NO_3)_2$ , который осаждают раствором NaOH, не содержащим углекислой соли. Работают на холоду или при умеренном нагревании. Яблочнозеленого цвета осадок промывают водой сначала посредством декантации до исчезновения щелочной реакции, а затем не крепче чем 1%-ным раствором  $NH_3$  и, наконец, горячей водой до полного удаления щелочи и кислоты. Отфильтровывают, отсасывают и сушат при  $100^{\circ}$ .

Надо заметить, что осадки, полученные из  $NiCl_2$  или  $NiSO_4$ , никогда не могут быть промыты до совершенно чистого состояния. Что же касается осаждения NaOH комплексного аммиачного соединения азотнокислого никеля (аммиачный раствор азотнокислого никеля), то хотя оно не бывает полным, но осадок промывается легче. См. способ б).

$Ni(NO_3)_2$  растворяют в растворе  $NH_3$ , после чего прибавляют раствор  $H_2O_2$ . При сильном выделении кислорода присутствующие соли кобальта, и закисного железа окисляются почти мгновенно,

и выпадают соответствующие гидраты окислов. После стояния в течение двух часов осадок отфильтровывают.

Далее можно работать двумя способами. Фильтрат кипятят без доступа воздуха до исчезновения запаха  $\text{NH}_3$ , добавляя воду взамен испаряющейся; весь никель выпадает постепенно в виде зернистого кристаллического осадка гидрата закиси:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + 4\text{NH}_3$ . Если кипячение происходило при доступе воздуха, осадок содержит углекислую соль и образует зеленые хлопья. По другому способу, аммиачный раствор соли никеля пересыщают  $\text{KOH}$  при кипячении, при чем выделяется  $\text{NH}_3$  и выпадает  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , но в растворе остается еще некоторое количество присутствующей соли кобальта. Препарат, полученный первым способом, легче промывается, но выход его меньше, чем по второму способу.

**Свойства.** Сухой  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ —яблочнозеленый порошок, который в воде растворяется в виде следов, в аммиаке растворяется трудно и в кислоте легко. При нагревании сухого вещества получается  $\text{NiO}$ . Состав может быть выражен формулой  $4\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; безводный  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  получается с большим трудом.

**217. Хлористый никель** (безводный и содержащий воду). (В I, XI; С VI, XI, XII).

а) *Хлористый никель безводный*, по Rose. Порошок никеля нагревают в токе хлора до слабокрасного каления. Реакция проходит с сильным раскаливанием и образованием  $\text{NiCl}_2$ . Никель лучше всего поместить в лодочку, которую вдвигают в стеклянную трубку, пропускают сильный ток хлора и нагревают в печи для трубок. Хлористый никель—желтое кристаллическое вещество, которое возгоняется только при значительно повышенной температуре.

б) *Хлористый никель безводный*. По Sørensen'у, аммиачное соединение хлористого никеля  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$  (см. № 218) помещают в фарфоровой чашке на песчаную баню и нагревают сначала умеренно, затем более сильно до тех пор, пока запах  $\text{NH}_3$  станет ощущаться слабо. После этого нагревают непосредственно пламенем горелки или переносят содержимое чашки в тигель который нагревают до слабокрасного каления. После исчезновения запаха  $\text{NH}_3$  прокалывают еще 5 или 10 минут. Получается буроватожелтый  $\text{NiCl}_2$ , который при продолжительном доступе воздуха легко делается основным. Растертый в порошок  $\text{NiCl}_2$  желтого цвета. Он возгоняется, не плавясь, при нагревании до красного каления в токе хлора, а также и в вакууме. Растворяется в воде и в спирте.

с) *Водный хлористый никель*  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . В качестве исходного вещества можно брать или чистую закись никеля или углекислую его соль, которую растворяют в  $\text{HCl}$ . Когда хотят получить чистый препарат и исходят из продажного никеля, работают таким образом. Растворяют металл в  $\text{HCl}$ , прибавляя время от времени по каплям конц.  $\text{HNO}_3$ . Раствор разбавляют и (если это нужно) фильтруют. Затем раствор переносят в колбу, нагревают его и насыщают  $\text{H}_2\text{S}$ . Колбу закрывают и оставляют стоять два дня; по истечении этого времени жидкость должна еще сильно пахнуть

$\text{H}_2\text{S}$ . Фильтруют: в осадке может быть  $\text{CuS}$  или  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Фильтрат кипятят до удаления  $\text{H}_2\text{S}$ , прибавляют затем несколько  $\text{см}^3$   $\text{HNO}_3$  и снова кипятят, чтобы окислить  $\text{Fe}^{++}$  в  $\text{Fe}^{+++}$ , прибавляют достаточное количество  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и пересыщают  $\text{NH}_3$  при кипячении. Выпадает  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , который отфильтровывают. Из фильтрата осаждают желтым сернистым аммонием металлы группы сернистого аммония, дают осадку осесть, декантируют, фильтруют и промывают осадок водой, содержащей сероводород. Затем осадок оставляют на долгое время с разбавленной  $\text{HCl}$  (чтобы растворить следы присутствующего  $\text{MnS}$ ), фильтруют, промывают водой, содержащей  $\text{HCl}$ , и растворяют в царской водке. Раствор выпаривают досуха, растворяют осадок в разбавленной  $\text{HCl}$  и пропускают в прозрачный раствор хлор; при этом  $\text{Co}^{++}$  окисляется в  $\text{Co}^{+++}$ . В слабый солянокислый раствор вносят  $\text{BaCO}_3$  в таком количестве, чтобы часть его осталась в нерастворенном состоянии, и оставляют стоять некоторое время, часто взбалтывая. Кобальт выпадает в виде гидрата окиси:  $2\text{CoCl}_2 + \text{BaCO}_3 = 3\text{BaCl}_2 + 3\text{CO}_2 + \text{Co}_2\text{O}_3$ . Фильтруют и осаждают из фильтрата разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  барий в виде  $\text{BaSO}_4$ ; прибавление  $\text{H}_2\text{SO}_4$  прекращают в тот момент, когда от прибавленной капли не будет получаться никакой мути. Фильтрат концентрируют и преципитируют; получается кристаллический зеленый порошок чистого  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Соль гигроскопична, поэтому ее следует быстро сушить отсасыванием и отжиманием.

При выполнении этой работы берут не больше 10—20 г никеля.

**218. Хлористый аммиакат никеля** (чистый, не содержащий кобальта)  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  (А XI; В IV, IX; С I, XI).

*Способ Sørensen'a* (Ztschr. f. anorgan. Chemie 5, 1894, стр. 362). Сначала готовят следующие растворы: аммиак 25%-ный или более концентрированный; раствор  $\text{NH}_3$  той же крепости, насыщенный  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при 25—30° (он должен быть совершенно прозрачным); спиртовой раствор аммиака из 100  $\text{см}^3$  спирта + 50  $\text{см}^3$  раствора  $\text{NH}_3$  обычной крепости.

Первая часть работы состоит в получении аммиачного раствора  $\text{Ni}(\text{HO}_2)_2$ . 10 г никеля, взятого в виде кубиков, растворяют в  $\text{HNO}_3$ . Раствор выпаривают и растворяют остаток в возможно малом количестве воды. К этому раствору прибавляют такое количество  $\text{NH}_3$ , чтобы остался только небольшой осадок, который отфильтровывают (надо взять приблизительно 100  $\text{см}^3$  25%-ного раствора  $\text{NH}_3$ ). В осадке находятся гидраты железа, никеля, кобальта и следы марганца и свинца. Если в осадке присутствует еще значительное количество никеля, его растворяют в возможно малом количестве конц.  $\text{HCl}$  и еще раз осаждают аммиаком и т. д.—Вторая часть работы состоит в осаждении аммиаката хлористого никеля из раствора никеля действием  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Соль очень мало растворима в аммиачном растворе  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , в то время как аминосоединения кобальта растворяются в нем. Надо, следовательно, перевести соединения  $\text{Co}^{++}$  в соединения  $\text{Co}^{+++}$ . К раствору  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  прибавляют 25  $\text{см}^3$  аммиачного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (осадка не выпадает), затем пропускают через раствор воздух в течение одного часа. После этого прибавляют такое количество аммиачного раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,

чтобы при дальнейшем прибавлении реактива осадок не выпадал (требуется приблизительно 100 см<sup>3</sup>). Хорошо перемешивают и сейчас же фильтруют. Осадок промывают: сначала два раза посредством декантации аммиачным раствором NH<sub>4</sub>Cl, который предварительно разбавляют равным объемом аммиака, затем 3 или 4 раза аммиаком, после этого спиртовым раствором аммиака и, наконец, спиртом. Промытое вещество не должно пахнуть аммиаком. Препарат сушат при температуре не выше 100° (лучше всего в паровом сушильном шкафу) и получают 28—30 г сухого вещества, которое еще не вполне чисто.

Третья часть работы состоит в очистке полученного препарата. Его переносят в плоскую чашку и оставляют на воздухе, часто помешивая; в течение двух дней. Хотя при этом разлагается некоторое количество соли никеля, но вся присутствующая соль закиси кобальта переходит в соединение окиси кобальта. Растворяют в 100—125 см<sup>3</sup> 3%-ного раствора аммиака при нагревании; при этом присутствующее еще соединение кобальта не растворяется. Фильтруют и повторяют с фильтратом вторую часть работы. Теперь остается, приблизительно, 26 г чистого препарата. *Пробу на кобальт* делают следующим образом: 1 г вещества растворяют в 15 см<sup>3</sup> 18—30%-ной HCl, после чего прибавляют 15 см<sup>3</sup> 50%-ной CH<sub>3</sub>COOH и 15 см<sup>3</sup> реактива на кобальт (α-нитроза-β-нафтол в уксусной кислоте). После стояния в течение трех часов не должно появляться ни мути, ни, тем более, осадка.

**Свойства.** Светложелтоватый или светлоголубоватый порошок, в сухом воздухе постепенно разлагается; несколько гигроскопичен. В холодной воде растворяется; при кипячении раствора выпадает Ni(OH)<sub>2</sub>.

**Примечание.** В качестве исходного вещества можно взять NiO, Ni(OH)<sub>2</sub>, NiCO<sub>3</sub> и т. п. и растворить эти вещества в HNO<sub>3</sub>. Но и в этом случае не рекомендуется брать сразу количества вещества больше количества, эквивалентного 10 г никеля.

219. **Никелевый купорос** NiSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O (A IV, X; B I, XI, XIII).

а) *Из никеля. Способ Террейля* (Terreil). Продажный никель растворяют в царской водке, раствор выпаривают, остаток растворяют в воде и фильтруют; в осадке остается, например, мышьяковокислосое железо. Из фильтрата осаждают медь, помещая в нее очищенную железную проволоку. Затем фильтрат окисляют хлором или азотной кислотой (главным образом для того, чтобы перевести соли Fe<sup>++</sup> в Fe<sup>+++</sup>), прибавляют H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в количестве, несколько большем эквивалентного NiCl<sub>2</sub> (на 1 г Ni 1<sup>3</sup>/<sub>4</sub> г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> вместо 1<sup>2</sup>/<sub>3</sub> г), и выпаривают по возможности досуха. Происходит выделение HCl, и NiCl<sub>2</sub> превращается в NiSO<sub>4</sub>. Осадок растворяют в воде и обрабатывают избытком BaCO<sub>3</sub>. Осаждаются гидраты окислов железа и кобальта, мышьяковокислый барий, сернокислый барий и т. д. В заключение фильтруют и преципитируют. Преципитат перекристаллизовывают при 15—20°. Соль содержит еще следы кобальта.

б) *Из углекислого никеля.* Когда исходным веществом служит чистая углекислая соль, купорос получается чистый. Порошкообразную углекислую соль сначала обрабатывают водой, а затем постепенно прибавляют такое количество разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,

чтобы не растворилось 1—3 г  $\text{NiCO}_3$ . Фильтруют и получают нейтральный раствор  $\text{NiSO}_4$ . Дальше поступают, как указано в способе а).

**Свойства.** Из горячего раствора выкристаллизовывается гексагидрат при 30—40° в виде квадратных, а при 50—70° в виде моноклинических кристаллов. При 15—20° получается собственно купорос в виде изоморфных горькой соли ромбических кристаллов, которые выветриваются на воздухе. Их нельзя сушить в сушильном шкафу, а также в эксикаторе и нельзя оставлять на долгое время на воздухе. В 100 вес. ч. воды при 15° растворяются 34,2 вес. ч., а при 33° 45,7 вес. ч. никелевого купороса.

## 220. Углекислый никель. (А III, В IX)

а) *Основная углекислая соль никеля.* Эту соль получают, осаждая соли никеля раствором соды. Лучше всего в качестве исходного вещества брать азотнокислую соль, так как в этом случае осадок может быть промыт особенно хорошо. Сначала промывают декантацией, потом на фильтре, отсасывают и сушат при 100°.

Основная углекислая соль — аморфный бледно-яблочно-зеленый порошок, состав которого может быть выражен формулой  $5\text{NiO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $x$  равняется обыкновенно 5. При высушивании при температуре выше 100°,  $x$  уменьшается, при 300° соль начинает выделять  $\text{CO}_2$ , но не обезвоживается.

б) *Средняя углекислая соль никеля* получается при осаждении раствора  $\text{NiCl}_2$  или  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  раствором  $\text{NaHCO}_3$ , насыщенным предварительно  $\text{CO}_2$ , или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , который превращают сначала, пропуская  $\text{CO}_2$  в раствор  $\text{NaHCO}_3$ , содержащий  $\text{CO}_2$ . Лучше всего вести реакцию осаждения в закрывающейся склянке и оставить жидкость отстояться при возможно низкой температуре. Вообще говоря, промывание осадка, полученного на холоду, очень затруднительно; осадок в большинстве случаев содержит натрий.

Осадок кристаллический, окрашен в бледнозеленый цвет и имеет состав  $\text{NiCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . При умеренном нагревании получается безводное вещество. В разбавленных холодных кислотах оно растворяется значительно труднее, чем основная соль.

## Кобальт

### 221. Чистые соли кобальта (не содержащие никеля) (А IV, IX, X; В I, XII).

а) *Продажный углекислый кобальт* растворяют в  $\text{HCl}$ . Раствор выпаривают досуха и растворяют остаток в воде. Если раствор непрозрачен, его фильтруют. К раствору прибавляют такое количество чистой  $\text{HgO}$ , чтобы выпал осадок не только весь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , но и некоторое количество основной соли кобальта; затем кипятят, дают осесть и фильтруют. Фильтрат сильно подкисляют  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и прибавляют большой избыток концентрированного раствора  $\text{KNO}_3$ . Выпадает весь кобальт в виде комплексной соли  $\text{K}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ; ртуть и никель остаются в растворе. Оставляют стоять 12 часов при обыкновенной температуре и затем фильтруют. Осадок промывают водой, содержащей сначала  $\text{KNO}_3$ , затем  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и, нако-

нец, растворяют в  $\text{HCl}$ . Пересыщают раствор едким натром и пропускают хлор или осаждают раствор избытком щелочного раствора хлорноватистокислого натрия. Выпадает гидрат окиси кобальта  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , который промывают и растворяют в кислоте. В растворе присутствует соль кобальта. Работают только с небольшими количествами  $\text{CoSO}_4$  (приблизительно 50 г).

б) Исходным веществом служит чистый хлорпурпуреокобальтихлорид (см. работу № 223), который разлагают нагреванием, или  $\text{KOH}$ . В первом случае, — нагревают медленно в фарфоровом тигле до красного каления. Вещество вспенивается и плавится, при чем окрашивается в синий цвет и выделяет  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Осадок частью окрашен в светлосиний цвет, частью в черный и состоит, главным образом, из хлористого кобальта с небольшим содержанием окислов кобальта (получаются вследствие взаимодействия с кислородом воздуха). Работа продолжается довольно долго (из 4 г пурпуреосоли получается приблизительно 1,5 г осадка). Осадок выпаривают несколько раз с конц.  $\text{HNO}_3$ , до тех пор, пока получится азотнокислый кобальт, не содержащий хлора. Его нагревают над пламенем горелки до прекращения выделения окислов азота. Получается смесь черногобурого цвета разных окислов кобальта, которую растворяют в азотной кислоте. Когда хотят получить другие соли, лучше всего осаждают из раствора сначала углекислую соль. Кроме этого, не совсем удобного способа работы, может быть еще другой: пурпуреосоль тщательно размешивают с водой, прибавляя куски твердого  $\text{KOH}$  (или  $\text{NaOH}$ ) до тех пор, пока после растворения кусков жидкость будет иметь сильно щелочную реакцию. Кипятят до прекращения выделения  $\text{NH}_3$ , добавляя воду взамен испаряющейся. При этом жидкость должна сохранять сильно щелочную реакцию. Дают осадку отстояться, декантируют и промывают посредством декантации горячей водой до почти полного исчезновения щелочной реакции. После этого переносят осадок на фильтр и промывают водой, содержащей  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Остаток представляет собою  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , а после высушивания  $1\text{Co}_2\text{O}_3$ ; он легко растворяется в  $\text{HCl}$ , труднее в  $\text{HNO}_3$ . Из 140 г пурпуреосоли получается приблизительно 50 г  $\text{Co}_2\text{O}_3$ .

с) Из гидрата окиси кобальта или из окиси кобальта посредством растворения в соответствующей кислоте можно сейчас же получить желаемую соль, хлористую, азотнокислую или сернокислую. Хлористый кобальт  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  получают, растворяя в  $\text{HCl}$  (так как остаток, получающийся при прокаливании пурпуреосоли, трудно растворим, следует прибавить несколько капель  $\text{HNO}_3$ , а затем снова выпаривать повторно с  $\text{HCl}$ ). Красный раствор хлористого кобальта концентрируют и, охлаждая его, дают кристаллизаться. Можно также выпаривать до тех пор, пока температура кипения поднимется до  $111^\circ$ , а затем дать раствору охладиться: вся жидкость (теперь она синего цвета) застывает в кристаллическую массу. Соль на воздухе не изменяется, но при сохранении в эксикаторе над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  она превращается в дигидрат и теряет приблизительно 30% кристаллизационной воды. Совершенно аналогично получают азотнокислый кобальт  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , для чего азотнокислый раствор  $\text{Co}(\text{OH})_2$  или  $\text{Co}_2\text{O}_3$  концентрируют, а затем дают ему кристаллизаться. Красные столбики или таблички

расплываются на влажном воздухе, в кристаллизационной воде не плавятся и теряют ее, начиная, приблизительно, со 100°. Кобальтовый купорос  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  получают, растворяя  $\text{Co}(\text{OH})_3$  или  $\text{CoCO}_3$  в эквивалентном количестве разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При температуре 40—50° из этого раствора выкристаллизовывается гексакристаллический купороса; правильно образованные кристаллы получить трудно. Кристаллы купороса моноклинической системы (форма кристаллов железного купороса) и красного цвета. Приблизительно при 96° они плавятся в кристаллизационной воде и начинают ее терять. При обыкновенной температуре на воздухе они не изменяются.

Углекислый кобальт получают, осаждая при температуре кипения раствор соли кобальта, лучше всего азотнокислый, небольшим избытком раствора соды, затем промывают осадок сначала декантацией, а под конец на фильтре горячей водой и сушат осадок при 100°. Соль представляет бледнорозовый порошок (иногда несколько голубоватый или серо-розовый); по своему составу он является основной солью и имеет формулу  $2\text{CoCO}_3 \cdot 3\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

222. Азотистокислая соль кобальта и натрия  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (В IV, IX; С I, XIII).

Способ Büllmann'a (Ztschr. f. anorgan. Chemie 39, 1900, стр. 284). Растворяют при нагревании 150 г  $\text{NaNO}_2$  (по возможности не содержащего  $\text{KNO}_3$ ) в 150 г воды и охлаждают до 50—40° (при этом соль частично выкристаллизовывается). Затем растворяют в  $\text{HNO}_3$  такое количество  $\text{CoCO}_3$ , чтобы получилось 50 г азотнокислой соли  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в небольшом количестве воды и прибавляют к этому раствору  $\text{NaNO}_2$ . Затем приливают постепенно 50 см<sup>3</sup> 50%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и после каждого приливания сильно взбалтывают. Выделяются окислы азота, жидкость окрашивается в темнобурый цвет и делается непрозрачной. По окончании подкисления через теплый раствор пропускают в течение получаса сильный ток воздуха; образуется соль трехвалентного кобальта:  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NaNO}_2 = \text{Co}(\text{NO}_2)_3 + 2\text{NaNO}_3$ ;  $\text{NaNO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{HNO}_2$ ;  $2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{O} + 2\text{HNO}_2 = 2\text{Co}(\text{NO}_2)_3 + \text{H}_2\text{O}$ ;  $3\text{NaNO}_2 + \text{Co}(\text{NO}_2)_3 = \text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$  или общее уравнение:  $2\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 12\text{NaNO}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{O} = 4\text{NaNO}_3 + 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ . Оставляют стоять один или два дня, затем сливают жидкость с осадка и бурый осадок отфильтровывают. Его взбалтывают еще раз с 50 см<sup>3</sup> воды с температурой 70—80° и фильтруют; фильтрат соединяют с первым фильтратом; в осадке остается большей частью азотистокислая соль кобальта и калия. Соединенные фильтраты должны быть прозрачны, и объем их не должен быть больше 300 см<sup>3</sup>. Прибавляют при помешивании 250 см<sup>3</sup> спирта (по меньшей мере 96%-ного) и оставляют стоять два часа при сильном взбалтывании. Затем отфильтровывают и отсасывают. Промывают четыре раза 25 см<sup>3</sup> спирта, затем два раза 25 см<sup>3</sup> эфира, тщательно отсасывают и, рассыпав препарат на фильтровальной бумаге, помещают его в эксикатор Непер'я над  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Теоретически по данному выше уравнению из 50 г  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  должно получиться 69,4 г без-

водной соли или 72,5 г  $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Но, обыкновенно получают самое большее 50 г сухого препарата, а часто значительно меньше, что объясняется, главным образом, тем, что раствор или спирт были слишком разбавлены. Высушенное вещество размельчают (бурные с поверхности куски очень тверды).

Если при растворении препарата в воде получается не совсем прозрачный раствор, препарат следует очистить. Растворяют 15 г препарата в 22,5 г воды и фильтруют; фильтрат осаждают 50 см<sup>3</sup> спирта. После высушивания вещество весит приблизительно 10 г. Biltz рекомендует употреблять вместо спирта 50 см<sup>3</sup> смеси спирта (70) и ледяной уксусной кислоты (1).—Из маточных спиртовых растворов отгоняют спирт (ректифицируют над известью); из остатка от дистилляции можно осадить нечистый  $\text{CoS}$  сернистым аммонием или  $\text{Co}(\text{NO}_2)_2$  хлористым калием.

*Свойства.* Желтый порошок неясно кристаллический. В воде растворяется очень легко, давая раствор оранжевого или красноватого цвета; но раствор неустойчив; соль медленно гидролизруется. Раствор представляет собой лучший реактив на соль калия (осаждается азотистокислый калий-кобальт). Сухой азотистокислый натрий-кобальт содержит обыкновенно 0,5  $\text{H}_2\text{O}$ . При попытке выделить всю воду соль разлагается. При кипячении раствора с  $\text{NaOH}$  осаждается  $\text{Co}(\text{OH})_3$ . Раствор соли при кипячении разлагается и выделяется окись азота.

223. Хлорпурпуреокобальтихлорид  $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$  или  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  (А X; С I, IV, XIII). Соль называют также хлорпентамминкобальтихлоридом. Лучше всего ее получать по способу Sørensen'a (Ztschr. f. anorgan. Chemie 5, 1894, стр. 368). Можно работать и с большим количеством вещества, нежели это указано, но работа тогда делается труднее.

20 г возможно более чистого  $\text{CoCO}_3$  растворяют в небольшом количестве 12—13%-ной  $\text{HCl}$ . К раствору (если необходимо, его фильтруют) прибавляют 250 см<sup>3</sup> 25—30%-ного раствора  $\text{NH}_3$  и раствор 50 г продажного  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в 250 см<sup>3</sup> воды. После этого просасывают в течение трех часов через жидкость воздух (или выливают раствор в чашку, прибавляют  $\text{H}_2\text{O}_2$  и оставляют стоять один час, часто помешивая). Соль закиси кобальта превращается в комплексную соль окиси кобальта. Прибавляют 150 г чистого  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и выпаривают на водяной бане до кашеобразного состояния. Густую массу слабо подкисляют разбавленной  $\text{HCl}$ , при чем выделяется  $\text{CO}_2$ . Когда прекратится выделение газа, прибавляют  $\text{NH}_3$  до слабо щелочной реакции, переливают раствор в колбу и прибавляют еще 10 см<sup>3</sup> концентрированного раствора  $\text{NH}_3$ . Общий объем должен быть равен 400—500 см<sup>3</sup>. Нагревают один час на водяной бане, при чем образовавшаяся тетраминная соль  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$  разлагается; прибавляют 300 см<sup>3</sup> 25%-ной  $\text{HCl}$ , нагревают  $\frac{3}{4}$  часа, дают остыть и фильтруют. Фильтрат должен быть бесцветным или зеленым. Осадок представляет собою пентаминную соль, но еще не чистую. Промывают разбавленной  $\text{HCl}$  до полного освобождения от  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , затем отмывают  $\text{HCl}$  винным спиртом и растворяют в 300 см<sup>3</sup> 20%-ного раствора  $\text{NH}_3$  при нагревании, после чего раствор фильтруют. Осадок нагревают еще два или три раза приблизительно с 50 см<sup>3</sup> 20%-го раствора



$\text{NH}_3$ . В осадке остается  $\text{Co}(\text{OH})_3$ . К соединенным фильтратам прибавляют 300 см<sup>3</sup> 25%-ной  $\text{HCl}$ , нагревают  $\frac{3}{4}$  часа на водяной бане, охлаждают и фильтруют. Осадок промывают сначала разбавленной  $\text{HCl}$ , затем винным спиртом до освобождения от  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и кислоты. Чистый высушенный препарат весит 29—33 г. (Так как  $\text{CoSO}_3$  содержит приблизительно 70%  $\text{CoO}$ , теоретический выход из 20 г был бы равен 46,7 г хлоропурпуреокобальтихлорида).

**Свойства.** Кристаллический красный порошок, растворяется в воде (1 ч. вещества растворяется в 250 г воды 11—12° Ц.) Почти не растворяется в  $\text{HCl}$  (соль никеля растворяется в  $\text{HCl}$ ). Водный раствор при кипячении разлагается. При нагревании сухой соли она разлагается; получается хлористый кобальт, а при доступе воздуха и некоторое количество  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

224. Синь Тенара  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$  называется также кобальтовым ультра-марином, кобальтовой синью, царской синью, венской синью, лейден-ской синью. Hedwall, Ztschr. anorg. Ch. 92, 1915, стр. 301 и 96, 1916, стр. 71 (O IX, XII, XIII). Краска представляет собою главным образом смесь глинозема  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и алюмината кобальта  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ . Иногда она бывает окрашена в темный цвет присутствующей в свободном виде закисью кобальта: эту последнюю можно отмыть  $\text{HCl}$ . Соотношение обеих главных составных частей колеблется (на 1  $\text{CoO}$  от 1 до 10  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или по весу на 1 г  $\text{CoO}$  от 1,36 до 13,6 г  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Чем больше  $\text{CoO}$ , тем интенсивнее окраска; при слишком большом содержании  $\text{CoO}$  окраска переходит в черную. Большое значение имеет и температура получения: по Hedwall'ю она должна быть не меньше 1250°. Применяемые исходные вещества не должны содержать железа.

а) *Способ Ванино и Вагнера.* Смешивают 2,5 г сернокислого кобальта  $\text{CoSO}_4$  с 25 г аммонийных квасцов  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Смесь нагревают в тигле 15—45 минут до светлокрасного каления. Получают красивую интенсивно окрашенную синь (по теории 4 г), имеющую приблизительно следующий состав:  $3\text{CoO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $3\text{Co}(\text{AlO}_2)_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ . Вместо сернокислого кобальта можно взять азотнокислый (4,69 г  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Прибавление  $\text{MgSO}_4$  или  $\text{ZnSO}_4$  улучшает оттенок; но в этом случае препарат будет содержать  $\text{MgO}$  или  $\text{ZnO}$ .

б) 1 г  $\text{CoSO}_3$  растворяют в  $\text{HNO}_3$ , выпаривают досуха и растворяют осадок в воде. Затем растворяют 79—80 г калийных квасцов, смешивают оба раствора, нагревают до кипения и осаждают раствором соды смесь  $\text{CoSO}_3 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$ . Осадок отфильтровывают, отмывают от щелочи и высушивают, после чего смешивают с 1½-кратным по весу количеством  $\text{KCl}$ , который прибавляют для понижения температуры плавления и сплавляют в фарфоровом тигле. Сплавленное вещество после охлаждения разбивают на куски и кипятят, чтобы отделить  $\text{KCl}$ ; раствор сливают, осадок отфильтровывают, промывают и сушат. Теоретическая формула приблизительно  $\text{CoO} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ ; теоретический выход 9 г, практический 7,88 г. Цвет светлосиний.

—с) Свежеосажденный и еще влажный гидрат окиси алюминия смешивают со свежеосажденным, еще влажным фосфорнокислым или мышьяковокислым кобальтом, смесь высушивают и прибавляют 1½-кратное по весу количество  $\text{KCl}$ . Дальше работают, как указано

при способе б). Наиболее благоприятные соотношения  $1\text{CoO} : 2\frac{1}{3}\text{Al}_2\text{O}_3$  или  $1\text{ г CoO} : 3,2\text{ г Al}_2\text{O}_3$ .  $1\text{ г Al}_2\text{O}_3$  соответствует 9,268 г калийных квасцов и  $1\text{ г CoO} \rightarrow 2,07\text{ г CoSO}_4$  или 2,44 г  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  или 1,578 г  $\text{CoCO}_3$ . Цвет красивый, синий. Теоретическая формула  $3\text{CoO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ .

*Свойства.* Вещество окрашено в яркий небесно-голубой или ультрамариновосиний цвет. Оно не изменяется при действии воздуха, при накаливании и при действии кислот. Щелочи и разбавленные кислоты на него не действуют.

225. **Ринманова зелень**  $\text{CoZnO}_2$ . Называется также зеленая киноварь, кобальтовая, цинковая или саксонская зелень. (С II, XII, XIII). Ринманова зелень представляет собою смесь цинката кобальта  $\text{CoZnO}_2$  и большего или меньшего количества окиси цинка. Соотношение меняется в пределах  $1\text{CoO} + (4-10)\text{ZnO}$  (1 г CoO на 4,34—10,85 г ZnO). Смешанные исходные вещества нагревают по меньшей мере до  $800^\circ$ . При слишком большом содержании кобальта получается темнозеленое или почти черное вещество.

а) *Способ Гедваля* (Hedwal, Berl. Ber. 45, 1912, стр. 2095). Смешивают окись цинка и углекислый кобальт (содержит приблизительно 70% CoO или шавелевокислый кобальт, так чтобы на 1 г CoO пришлось около 5,21 г ZnO, прибавляют  $1\frac{1}{2}$ -кратное по весу количество хлористого калия и нагревают до светлого красного каления. После охлаждения отмывают водой хлористый калий и высушивают остаток, представляющий собою зеленый порошок и имеющий приблизительно формулу  $\text{CoO} \cdot 4,8\text{ZnO}$ .

б) *Способ Вагнера*. Влажный углекислый кобальт тщательно перемешивают с  $1-1\frac{1}{2}$  г CoO и 9—10 г окиси цинка. Получается красно-фиолетовая смесь, которую высушивают. Высушенное вещество растирают в порошок и прокаливают (приблизительно до  $1200^\circ$ ). Если вместо углекислой соли взять влажную фосфорнокислую или мышьяковокислую соль, нагревают до более низкой температуры и получают более яркое окрашивание.

с) 1 г CoO или 2,3 г углекислого кобальта растворяют в азотной кислоте, выпаривают раствор досуха и растворяют осадок в воде. Раствор осаждают фосфорнокислым или мышьяковокислым натрием, осадок отфильтровывают и промывают. Влажный осадок смешивают с 5,2 г окиси цинка, смесь высушивают, растирают в порошок и прокаливают. Когда исходят из  $800^\circ$ , перед прокаливанием следует прибавить еще  $1\frac{1}{2}$ -кратное по весу количество хлористого калия и работать дальше, как указано в способе а). Иначе температура должна быть повышена до  $1200^\circ$ . Выгодно прибавить еще небольшое количество мышьяковистого ангидрида.

*Свойства.* Вещество окрашено в светлый или темно-зеленый цвет, в зависимости от количества кобальта в налете, и легко делается тусклым. При действии соляной кислоты Ринманова зелень несколько обесцвечивается, затем растворяется, давая сначала темный, а потом прозрачный раствор. Едкая щелочь действует также разлагающе. При действии сернистых щелочей вещество сейчас же окрашивается в черный цвет. На воздухе оно не изменяется.

## ПОЛЬЗОВАНИЕ ВОСПОМОГАТЕЛЬНЫМИ ТАБЛИЦАМИ

Две первые таблицы имеют прежде всего большое значение для руководителя практикумом. *Первая таблица* представляет собою попытку расположить описанные в руководстве препараты в порядке применяемых при их изготовлении способов работы и дать сравнительную оценку трудности их приготовления. Эта оценка, вообще говоря, произвольна и субъективна; автору книги помогает более чем двадцатилетний опыт работы в области препаративной химии. *Вторая таблица* дает перечень всех препаратов, описанных в четвертой главе, в принятом там порядке и с указанием трудности их приготовления. *В третьей таблице* даются атомные веса всех элементов, встречавшихся в этой книге, исправленные в соответствии с опубликованными Международной комиссией по Атомным весам данным за 1933 г. *Таблицы 4—7* взяты из 5 издания книги Technik der Experimentalchemie, Arendt-Dögner'a и дают концентрацию кислот и оснований, растворимость некоторых газов и концентрацию растворов солей. Наконец, в *восьмой таблице* приведены новые данные о растворимости солей, о чем более подробно сказано было на стр. 12.

---

## **ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ ТАБЛИЦЫ**

---

ТАБЛИЦА I  
Обзор препаратов, расположенных по трудности их приготовления (А, В, С)  
и по применяемым методам работы (I—XIII)

	Способ работы	А. Легко	В. Менее легко	С. Трудно
I	Перекристаллизация, precipitation, образование двойных и комплексных солей	13. 14. 34. 41. 42. 53. 61. 62. 63. 72. 82. 89. 92. 95. 99. 105. 103. 110. 111. 116. 117. 123. 131. 132. 138. 142. 143. 144. 148. 149. 152. 168. 169. 191. 196. 197. 207.	10. 15. 16. 18. 25. 43. 44. 45. 46. 55. 80a. 83. 84. 91. 102. 104. 109. 113. 115. 118. 122. 123. 150. 153. 163. 165. 184. 185. 186. 188. 189. 212. 213. 214. 215. 217. 219. 221.	6. 26. 56. 57. 58. 60. 70. 75. 79. 159. 166. 172. 178. 179. 187. 201. 205. 206. 218. 222. 223.
II	Дистилляция, ректификация, сублимация, экстрагирование	8. 9. 11. 39. 55. 66. 67. 177.	23. 27. 30. 33. 34. 35. 36. 38. 57. 68. 161. 162.	7. 28. 29. 37. 56. 74. 121. 142. 152. 159. 173. 175. 183. 192. 209.
III	Выделение, очистка, абсорбция и сжижение газов	1. 2. 3. 9. 13. 15. 16. 17. 19. 21. 22. 23. 25. 27. 28. 29. 31. 38. 39. 74. 75. 77. 80a. 82. 84. 86. 88. 95. 95b. 97. 104. 107. 109. 110. 118. 124. 127. 131. 142. 143. 145. 147. 148. 159. 162. 163. 164. 167. 170. 171. 172. 175. 185. 186. 194. 196. 200. 203. 204. 205. 206. 211. 220.	4. 5. 8. 14. 18. 21. 32. 37. 78. 92. 93. 94. 121. 183. 215.	77.
IV	Окисление	22. 40. 49. 98. 104. 110. 113. 140. 143. 156. 160. 171. 176. 190c. 202. 210. 216. 219. 221.	30. 40. 60. 61. 73. 128. 173. 200. 208. 213. 214. 218. 222.	10. 91. 139. 179. 200. 223.
V	Восстановление	13. 14. 24. 124. 127. 152. 203. 205. 215.	86. 103. 107. 125. 126. 136. 137. 178. 181. 182. 185. 186.	20. 69. 76. 97. 156. 180. 201.
VI	Галогидные соединения	27. 29. 75. 163.	8. 9. 38. 39. 121. 175. 211.	74. 77. 139. 142. 172. 183. 217.

VII	Получение сульфидов су- хим и мокрым способом	30. 66. 67. 68. 87. 108. 130. 147. 152. 167.	12. 55. 80a. 93. 94. 97. 103. 107. 141. 155. 158. 161. 174. 178. 195.	56.
VIII	Образование солей при ней- трализации	15. 16. 19. 41. 44. 46. 47. 59. 61. 62. 64. 88. 95. 98. 99. 104. 113. 116. 131. 132. 148. 149. 169. 184.	18. 43. 45. 57. 58. 63. 73. 78. 92. 122. 134. 189.	96a b. 166. 188.
IX	Осаждение (об осаждении $H_2S$ см. VII). Гидролиз.	17. 25. 49. 50. 51. 52. 59. 64. 65. 67. 98. 102. 106. 112. 118. 127. 128. 137. 140. 152. 168. 171. 173. 190. 196. 197. 199. 200. 221.	20. 47. 48. 68. 75. 78. 82. 83. 100. 101. 104. 118a. 126. 129. 134. 135. 136. 143. 145. 146. 151. 154. 157. 170. 176. 193. 198. 204. 208. 209. 216. 217. 218. 220. 222.	7. 110. 120. 129. 156. 160. 182. 212. 224. 225.
X	Разложение солей сильными кислотами	3. 12. 17. 49. 64. 70. 89. 98. 105. 110. 111. 169. 184. 191. 196. 197. 199. 200. 219. 221. 223.	33. 34. 36. 54. 58. 83. 90. 120. 122. 160. 177. 193.	7. 187. 192.
XI	Получение, очистка и рас- творение металлов	1. 13. 124. 137. 138. 143. 149. 151. 162. 163. 169. 205. 210. 215. 218.	131. 132. 136. 150. 153. 156. 159. 206. 209. 212. 214. 219.	139. 152. 180. 217. 218.
XII	Нагревание сухого веще- ства (обезвоживание, пла- вление, разложение и т. д.)	11. 27. 37. 55. 66. 67. 68. 72. 81. 87. 89. 98. 99. 112. 116. 124. 125. 131. 142. 148. 155. 156. 160. 166. 168. 176. 196. 197. 202. 203. 205.	6. 10. 40. 53. 54. 58. 60. 61. 70. 71. 80b. 82. 83. 84. 86. 88. 90. 97. 100. 102. 103. 113. 114. 118. 119. 122. 128. 132. 136. 138. 140. 146. 147. 157. 159. 174. 178. 181. 182. 193. 194. 195. 200. 204. 208. 209. 213. 221.	22. 56. 69. 76. 79. 85. 91. 137. 139. 161. 179. 180. 183. 192. 201. 217. 224. 225.
XIII	Другие реакции и методы работы	26. 40. 42. 46. 89. 124. 143. 155. 190b. 191. 206.	14. 20. 25. 30. 33. 35. 40. 43. 55. 57. 78. 83. 84. 92. 94. 100. 103. 104. 107. 118. 121. 125. 126. 132. 133. 140. 157. 164. 170. 188. 193. 195. 198. 216. 219.	21. 22. 28. 29. 32. 69. 75. 76. 79. 85. 91. 96a. 109. 129. 139. 179. 180. 187. 192. 222. 223. 224. 225.

ТАБЛИЦА 2

**Обзор препаратов, расположенных по элементам и в порядке увеличения номеров  
с указанием трудности их приготовления**

№	Препараты	Оценка	№	Препараты	Оценка
<b>Водород и галоиды</b>					
1	Водород, получение и очистка	А III, XI	54	Метафосфат натрия	В X, XII
2	Хлорная вода	А III	55	Сернистый фосфор $P_2S_3$	А II, XII; В I, VII, XII
3	Дымящая серная кислота	А III, X	56	Пятисернистый фосфор	С I, II, VII, XII
4	Раствор хлорноватистокислого натрия	В III	<b>Мышьяк</b>		
5	Хлорная известь	В III	57	Арсенит калия	В II, VIII, XII; С I
6	Хлорноватокислый калий	В III, С I	58	Пироарсенит калия	В VIII, X, XII; С I
7	Раствор хлорной кислоты	С II, IX, X	59	Пятиокись мышьяка	В IV, XII; С I
8	Раствор бромистого водорода	А II, В III, VI	60	Арсенат натрия трехметалльный	А I, VII; В IV, XII
9	Раствор иодистого водорода	А II, III, В VI	61	Арсенат натрия одно- и двухметалльный	А I, VII
10	Пятиокись иода и иодноватая кислота	В I, XII; С IV	62	Арсенат калия	А I, В VIII
<b>Сера</b>					
11	Очистка серы	А II, XII	63	Арсенат калия	А I, В VIII
12	Серное молоко	А X; В VII	64	Арсенаты калия	А VIII, IX, X
13	Раствор сернистого газа	А I, III, V, XI	65	Арсенаты магния	А IX
14	Жидкий сернистый газ	А I, V; В III, XII	66	Двусернистый мышьяк	А II, VII, XII
15	Бисульфит натрия	А II, VII; В I	67	Трехсернистый мышьяк	А II, VII, IX, XII
16	Сульфит натрия	А III, VIII; В I	68	Пятисернистый мышьяк	А VII, XII; В II, IX
17	Сульфит кальция	А III, IX, X	<b>Бор и кремний</b>		
18	Сульфид натрия	В I, III, VIII	69	Вор аморфный и кристаллический	С V, XII, XIII
19	Пиросульфит натрия	А III, VIII	70	Борная кислота из буре	А X; В XII; С I
20	Гидросульфит калия	В IX, XII; С V	71	Мета- и пироборная кислоты; борный ангидрид	В XII
21	Натровый сульфит натрия	А III, XII; С V	72	Бура, очистка и обезвоживание	А I, XII
22	Натровый сульфид	А III, IV; С XII, XIII	73	Перборат натрия	В IV, VIII
23	Хлорсульфоновая кислота	А III; В II	74	Треххлористый бор	А III; С II, VI
24	Тиосульфат натрия	А I, V	75	Борфтористый водород и борфтористый калий	А III, VI; В IX; С I, XII
25	Дигидрат натрия и бария	А III, IX; В I, XII	76	Кремний, аморфный и кристаллический	С V, XII, XIII

26	Тригидрат калия . . . . .	А XII; С I	47	Хлористый кремний . . . . .	А III; С III, VI
27	Хлористая сера . . . . .	А III, VI, XII; В I	78	Кремнефтористая кислота и кремнефтористый калий . . . . .	В III, VIII, IX, XII
28	Хлористый тионил . . . . .	А III; С II, XII		<b>Натрий</b>	
29	Хлористый сульфурал . . . . .	А III; VI; С II, XII		см. также 4, 15, 16, 18, 20, 24, 25, 41, 42, 46, 53, 54, 61, 62, 72, 73.	
30	Сероуглерод, очистка его . . . . .	А VII; В II, IV, XII		<b>Натрий в азоте; кристаллический натрий . . . . .</b>	С I, XII, XIII
	<b>Азот</b>		79	Моносульфид натрия, гидрат и безводный . . . . .	а) А III; В I, VII, б) В XII
31	Раствор аммиака . . . . .	А III	80	Натровая серная печень . . . . .	А XII
32	Сернокислый гидразин . . . . .	В III; С XII	81	Поваренная соль, очистка и сушка . . . . .	А I, III; В IX, XII
33	Азотная кислота, обыкновенная . . . . .	В II, X, XII	82	Бисульфат натрия . . . . .	В I, X, XII, XIII
34	Азотная кислота из нитрата аммония; сульфат аммония . . . . .	А I; В II, X	83	Карбонат натрия, средних и кислый . . . . .	А III; В I, XII, XIII
35	Азотная кислота, очистка и концентрирование . . . . .	В II, XII		<b>Калий</b>	
36	Азотная кислота, красная, дымящая . . . . .	В II, X		см. также 6, 19, 26, 57, 58, 63, 75, 78.	
37	Двуокись азота, жидкая . . . . .	А XII; В III; С II		<b>Калий в азоте. Жидкий сплав калия-натрия . . . . .</b>	С XII, XIII
	<b>Фосфор</b>		85	Моносульфид калия . . . . .	А III; В V, XII
38	Треххлористый фосфор . . . . .	А III; В II, VI	86	Калийная серная печень . . . . .	А VII, XII
39	Пятихлористый фосфор . . . . .	А II, III; В VI	87	Хлористый калий, чистый . . . . .	А III, VIII; В IX, XII
40	Ортофосфорная кислота . . . . .	А IV, XII; В IV, XII, XIII	88	Сульфат калия . . . . .	А I, X, XII, XIII
41	Фосфат натрия трехметалльный . . . . .	А I, VIII	89	Бисульфат калия . . . . .	В X, XII
42	Фосфат натрия однометалльный . . . . .	А I, XII	90	Карбонат калия, чистый . . . . .	В I; С IV, XII, XIII
43	Фосфат аммония трехметалльный . . . . .	В I, VIII, XIII	91	Карбонат калия, кислый . . . . .	А I; В III, VII, XII, XIII
44	Фосфат аммония двухметалльный . . . . .	А VIII; В I	92	<b>Аммоний</b>	
45	Фосфат аммония однометалльный . . . . .	В I, VIII		см. также 34, 43, 44, 45, 46, 47	
46	Кислая аммонийнонатровая соль фосфорной кислоты . . . . .	А VIII, XIII; В I		Гидросульфид аммония . . . . .	В III, VII
47	Аммонийно-магниева соль фосфорной кислоты . . . . .	А VIII; В IX	93	Пентасульфид аммония . . . . .	В III, VII, XIII
48	Кислый фосфорнокислый кальций . . . . .	В IX	94	Сульфат аммония . . . . .	А I, III, VII
49	Фосфат кальция трехметалльный . . . . .	А IV, IX, X	95	Карбонат аммония, средний и кислый . . . . .	а) С VII, XII, б) А III; С VIII
50	Фосфат меди . . . . .	А IX	96		
51	Фосфат цинка . . . . .	А IX			
52	Фосфат свинца . . . . .	А IX			
53	Пирофосфат натрия . . . . .	А I; В XII			



ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

№	Препараты	Оценка	№	Препараты	Оценка
<b>Кальций</b>					
	см. также 5, 17, 43, 49, 59, 64	А III; В VII, XII; С V		<b>Цинк</b>	
97	Сернистый кальций . . . . .	А IV, VIII, IX, X, XII	139	Продажный цинк, очистка . . .	С IV, VI, XI, XII, XIII
98	Хлористый кальций, чистый, раствор, пористый, сплавленный . . .	А I, VIII, XII	140	Окись и гидрат окиси цинка . .	А IV, IX; В XII, XIII
99	Азотнокислый кальций . . . . .	В IX, XI, XIII	141	Сернистый цинк . . . . .	В VII
100	Сульфат кальция (гидрат) . . . .	В IX	142	Хлористый цинк, безводный . .	А I, III, XII; С II, VI
101	Карбонат кальция, чистый . . . .		143	Цинковый купорос, чистый . . .	А I, III, IV, XI, XII; В IX
	<b>Стронций</b>		144	Сульфатаммония (калия) и цинка .	А I
102	Окись и гидрат окиси стронция .	А IX; В I, XII	145	Карбонат цинка . . . . .	А III; В IX
103	Сернистый стронций . . . . .	В V, VII, XII, XIII		<b>Кадмий</b>	
104	Хлористый стронций . . . . .	А III, IV, VIII; В I, IX, XII	146	Окись и гидрат окиси кадмия . .	В IX, XII
105	Азотнокислый стронций . . . . .	А I, X	147	Сернистый кадмий . . . . .	А III, VII; В XII
106	Углекислый стронций . . . . .	А IX	148	Хлористый кадмий . . . . .	А I, III, VIII, XII
	<b>Барий</b>		149	Азотнокислый кадмий . . . . .	А I, VIII, XI
	см. также 25		150	Сернокислый кадмий . . . . .	В I, XI
107	Сернистый барий . . . . .	А III; В V, VII, XII	151	Углекислый кадмий . . . . .	А XI; В IX
108	Тетрасернистый барий . . . . .	А I, VII		<b>Ртуть</b>	
109	Гидрат окиси бария . . . . .	А III; В I; С XIII	152	Переработка ртутных остатков .	А I, V, VII, IX; С II, XI
110	Хлористый барий . . . . .	А I, III, IV, X; С IX	153	Азотнокислая ртуть, закисная .	В I, XI
111	Азотнокислый барий . . . . .	А I, X	154	Окись ртути . . . . .	В IX
112	Углекислый барий . . . . .	А IX, XII	155	Киноварь . . . . .	А XII, XIII; В VII
	<b>Магний</b>			<b>Олово</b>	
	см. также стр. 47, 65		156	Продажное олово, очистка . . .	А IV, XII; В XI; С V, IX
113	Хлористый магний, кристалл . . .	А IV, VIII; В I, XII	157	Закись олова . . . . .	В IX, XII, XIII
114	Хлористый магний, безводный . .	В XII	158	Сернистое олово . . . . .	В VII
			159	Хлористое олово . . . . .	А III; В XI, XII; С I, II
			160	Окись олова, основанная кислота.	А IV, XII; В X; С IX

115	Хлористый магний-аммоний, хлористый магний-калий . . . . .	В I	Сернистое олово (сусальное золото) . . . . .	В II, VII; C XII
116	Горькая соль и сернокисл. магний . . . . .	А I, VIII, XII	Хлорное олово . . . . .	А II, XI; В II
117	Сернок. магний-аммоний (калий) . . . . .	А I	Гидрат хлорного олова . . . . .	А III, VI, XI; В I
118	Углекисл. магний, Магнезия alba и углекислый магний-аммоний . . . . .	А III; В IX, XII, II, A IX, III, В I, XII	Оловохлористорододная к-та . . . . .	А III; В XII
			Оловохлористорододный аммоний и калий . . . . .	В I
<b>Алюминий</b>			<b>Свинец</b>	
			см. также 52	
119	Окись алюминия . . . . .	В XII	Окись свинца . . . . .	А XII; C I, VIII
120	Гидрат окиси алюминия . . . . .	В X; C IX	Сернистый свинец . . . . .	А III, VII
121	Хлористый алюминий . . . . .	В III, VI, XII; C II	Хлористый свинец . . . . .	А I, IX, XII
122	Сернокислый алюминий . . . . .	В I, VIII, X, XII	Азотнокислый свинец . . . . .	А I, VIII, X, XI
123	Квасцы . . . . .	А В I	Углекислый свинец, свинцовые белила . . . . .	А III; В IX, XII
	<b>Медь</b>		Двуокись свинца . . . . .	А III, IV, IX
	см. также 13, 50		Свинцовохлористород. аммоний . . . . .	А III; C I, VI
124	Медь, восстановленн., осажденная	А III, V, XI, XII, XIII	<b>Сурьма</b>	
125	Закись меди . . . . .	А XII; В V, XII	Трехокись сурьмы . . . . .	А IX; В IV; C II
126	Хлористая медь . . . . .	В V, IX, XII	Трехсернистая сурьма . . . . .	В VII, XII
127	Роданистая медь . . . . .	А III, V, IX	Треххлористая сурьма . . . . .	А III; В VI; C II
128	Окись меди . . . . .	А IX; В IV, XII	Пятиокись сурьмы . . . . .	А IV, XII; В IX
129	Гидрат окиси меди . . . . .	В IX; C IX, XII	Пятисернистая сурьма . . . . .	А II; В X
130	Сернистая медь . . . . .	А VII	Соль Schürre . . . . .	В V, VII, XII; C I
131	Хлорная медь . . . . .	А I, III, VIII, XII; В XI, XII, XIII	Сурьмянокислый калий . . . . .	C I, IV, XII, XIII
132	Сернокислая медь, купорос . . . . .	А I, VIII; В XI, XII, XIII		
133	Сернокислая медь-аммоний . . . . .	В XII	<b>Хром</b>	
134	Углекислая медь, основная . . . . .	В VIII, IX	Хром алюминотермический . . . . .	C V, XI, XII, XIII
135	Зелень Шееле . . . . .	В IX	Окись хрома . . . . .	В V, XII
			Гидрат окиси хрома, Гюйнетова зелень . . . . .	В V, XII; C IX
	<b>Серебро</b>		Хлористый хром . . . . .	В III; C II, VI, XII
136	Серебро, чистое из пролажного . . . . .	В V, IX, XI, XII	Сернокислый хром . . . . .	А VIII; X; В I
137	Переработка серебряных остатков . . . . .	А IX, XI, В V; C XII	Калийно-хромовые квасцы . . . . .	А III, В I, V
138	Азотнокислое серебро . . . . .	А I, XI; В XII	Хромовоаммонийные квасцы . . . . .	А III; В I, V
			Хромовый ангидрид . . . . .	C I, X, XII

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

№	Препараты	Оценка	№	Препараты	Оценка
188	Двухромовокислый натрий . . .	VI, XIII; C VIII	207	Сернистая соль железа и аммония, калия . . . . .	AI
189	Двухромовокислый аммоний . .	VI, VIII	208	Закись-окись железа . . . . .	VI IV, IX, XII
190	Хромовокислый барий, свинец и цинк . . . . .	а) AI, X, b) AI, X, XII	209	Окись железа и гидрат . . . . .	VI, IX, XI, XII; CI
191	Хлорохромовокислый калий . .	с) AI, IV, IX	210	Раствор хлорного железа и гидрат хлорного железа . . . . .	AI, IV, XI
192	Хлористый хромил . . . . .	AI, X, XII	211	Хлорное железо безводное . . . .	AI, III; VI
	<b>Молибден</b>	CI, X, XII, XIII	212	Азотнокислое железо . . . . .	VI, XI; CI, X
193	Переработка молибденовых остатков . . . . .	CI, X, XII, XIII	213	Сернокислое железо . . . . .	VI, IV, XII
	<b>Марганец</b>		214	Аммонийно-железные квасцы . .	VI, IV, XI
194	Закись марганца . . . . .	AI, III; V XII		<b>Никель</b>	
195	Сернистый марганец . . . . .	VI, XII	215	Никель восстановленный (губчатый никель) . . . . .	AI, V, XI; V III
196	Марганец хлористый . . . . .	VI, XII	216	Гидрат закиси никеля . . . . .	AI, IV; VI, IX, XII
197	Марганцевый купорос . . . . .	AI, III, IX, X, XII	217	Хлористый никель . . . . .	VI, IX; C VI, XI, XII
198	Углекислый марганец . . . . .	AI, IX, X, XII	218	Хлористый аммиакат никеля . .	AI, XI; VI, IX; CI, XI
199	Щавелевокислый марганец . . .	VI, XII	219	Никелевый купорос . . . . .	AI, IV, X; VI, XI, XII
200	Двуокись марганца и гидрат . .	AI, IX, X; VI, IV, XII	220	Углекислый никель . . . . .	AI, III; VI, X
201	Марганцевокислый калий . . .	AI, V, XII		<b>Кобальт</b>	
202	Марганцевокислый барий . . . .	AI, IV, XII			
203	<b>Железо</b>		221	Соли кобальта (не содержащие никеля) . . . . .	AI, IV, IX, X; VI, XII
204	Железо, восстановленное . . . .	AI, III, V, XII	222	Ацетоникобальт-натрий . . . . .	VI, IV, IX; CI, XII
205	Закись железа из щавелево-кислого железа . . . . .	AI, III; VI, IX, XII	223	Хлорпурпуреокобальтхлорид . .	AI, X; CI, IV, XII
206	Хлористое железо . . . . .	AI, III, V, XI, XII; CI	224	Синь Тенара . . . . .	CI, X, XII, XIII
	Железный купорос . . . . .	AI, III, XII; V XI; CI	225	Зелень Ринмана . . . . .	CI, X, XII, XIII

**ТАБЛИЦА 3**  
**Атомные веса**  
(установлены Международной комиссией  
по атомн. весам на 1933 г.)

Название	Обозначение	Атомный вес
Азот . . . . .	N	14,008
Алюминий . . . . .	Al	26,97
Барий . . . . .	Ba	137,36
Бор . . . . .	B	10,82
Бром . . . . .	Br	79,916
Водород . . . . .	H	1,0078
Железо . . . . .	Fe	55,84
Иод . . . . .	I	126,932
Кадмий . . . . .	Cd	112,41
Калий . . . . .	K	39,10
Кальций . . . . .	Ca	40,08
Кислород . . . . .	O	16,000
Кобальт . . . . .	Co	58,94
Кремний . . . . .	Si	28,06
Магний . . . . .	Mg	24,32
Марганец . . . . .	Mn	54,93
Медь . . . . .	Cu	63,57
Молибден . . . . .	Mo	96,0
Мышьяк . . . . .	As	74,93
Натрий . . . . .	Na	22,997
Никель . . . . .	Ni	58,69
Олово . . . . .	Sn	118,70
Ртуть . . . . .	Hg	200,61
Свинец . . . . .	Pb	207,22
Сера . . . . .	S	32,06
Серебро . . . . .	Ag	107,880
Стронций . . . . .	Sr	87,63
Сурьма . . . . .	Sb	121,76
Углерод . . . . .	C	12,00
Фосфор . . . . .	P	31,02
Фтор . . . . .	F	19,00
Хлор . . . . .	Cl	35,457
Хром . . . . .	Cr	52,01
Цинк . . . . .	Zn	65,38

В приведенных атомных весах последнее число является приближенным.  
За единицу сравнения принять ат. вес O = 16.

ТАБЛИЦА 4

Уд. вес и концентрация кислот при 15° по Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. Т. I. Изд. 7. Берлин 1921.

HCl				H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				HNO <sub>3</sub>			
Уд. вес 15°	Град. Боме	100 г содер- жат 2	100 см <sup>3</sup> со- держат 1	Уд. вес 15°	Град. Боме	100 г содер- жат 2	100 см <sup>3</sup> со- держат 2	Уд. вес 15°	Град. Боме	100 г со- держат 2	100 см <sup>3</sup> со- держат 2
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	20,22	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	156,5	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	93,56	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

ТАБЛИЦА 5

Удельный вес и концентрация оснований при 15° по Lunge-Berl

KOH				NaOH				NH <sub>3</sub>		
Уд. вес 15°	Град. Боме	100 г содер- жат 1	100 см <sup>3</sup> со- держат 1	Уд. вес 15°	Град. Боме	100 г содер- жат 2	100 см <sup>3</sup> со- держат 2	Уд. вес 15°	100 г со- держат 2	100 см <sup>3</sup> со- держат 2
1,007	1	0,9	0,9	1,007	1	0,59	0,60	1,000	00,0	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
1,308	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 6

## Растворимость газов

1 объем воды растворяет объемов газа

t	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	3,00	2,97	2,91
SO <sub>2</sub>	79,79	67,49	56,65	47,28	45,53	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

ТАБЛИЦА 7

100 г раствора содержат 2 соли

Формула соли	0°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°
KCl . . . . .	22,3	23,8	—	25,5	—	27,2	28,7	30,0	31,3	32,6	33,8	34,9	36,1	—
NaCl . . . . .	26,3	26,3	—	26,4	—	26,5	26,7	26,8	27,0	27,3	27,8	27,8	28,2	—
NH <sub>4</sub> Cl . . . . .	22,9	25,0	—	27,1	—	29,3	31,4	33,5	35,6	37,6	39,6	41,6	43,6	45,0
BaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O . . . . .	24,0	25,0	—	26,3	—	27,6	29,0	30,4	31,7	33,1	34,4	35,7	37,0	—
CaCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O . . . . .	34,6	39,4	—	42,7	—	50,1	—	—	57,8*	58,6*	59,5*	60,4*	61,4*	* 0 l H <sub>2</sub> O
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O . . . . .	37,6	34,9	—	35,3	—	—	36,5	—	37,9	—	39,8	—	42,2	—
KJ . . . . .	56,1	57,7	—	59,1	—	60,4	61,5	62,7	63,8	64,8	65,8	66,8	67,6	68,6
KBr . . . . .	34,5	38,0	—	39,4	—	—	43,2	—	46,2	—	48,8	—	51,2	—
CuCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O . . . . .	41,4	—	—	—	—	43,0	—	—	—	—	—	50,0	—	—
HgCl <sub>2</sub> . . . . .	4,1	6,2	—	6,9	—	—	8,8	10,2	12,2	14,7	19,5	27,1	35,1	—
KNO <sub>3</sub> . . . . .	11,7	17,7	—	24,1	—	31,6	39,0	46,3	52,4	58,0	62,8	67,1	71,1	—
NaNO <sub>3</sub> . . . . .	42,2	44,6	—	46,8	—	49,0	51,2	53,3	55,5	57,6	59,7	61,7	63,5	—
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . . . . .	26,7	30,8	—	34,3	—	37,8	41,0	44,0	46,8	49,4	51,8	54,0	56,0	—
AgNO <sub>3</sub> . . . . .	53,5	61,5	—	68,3	—	73,0	77,0	80,0	82,5	84,6	86,7	88,4	90,1	91,7
KClO <sub>3</sub> . . . . .	3,2	4,8	—	6,3	—	9,2	12,7	16,5	20,6	24,5	28,4	32,3	35,9	—
KMnO <sub>4</sub> . . . . .	2,8	4,0	5,0	6,3	7,6	8,3	10,4	14,4	—	—	—	—	—	—
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	41,4	42,2	11,7	43,0	21,9	43,8	44,8	45,8	46,8	47,9	48,8	49,8	50,8	* 33,2 при 32,5°
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O . . . . .	4,8	8,3	—	16,2	—	28,6	—	—	—	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	—	—	—	—	—	—	32,5	31,9	31,3	30,8	30,4	30,0	29,9	—
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O . . . . .	12,9	—	16,2	—	17,4	20,0	22,8	25,10	28,1	31,4	34,9	38,5	42,4	—
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> . . . . .	4,8	7,8	8,3	11,6	—	15,4	22,6	—	31,3	42,2	—	—	50,5	—
Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O . . . . .	62,0	63,0	—	64,3	—	66,3	68,8	71,3	73,9	76,4	79,4	81,1*	81,2*	* без H <sub>2</sub> O
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O . . . . .	34,3	38,0	—	41,2	—	45,9	50,7	—	—	—	—	—	—	—
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O . . . . .	52,6	—	—	53,2	—	53,3	53,9	54,8	55,9	57,1	58,3	59,6	60,9	62,5
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O . . . . .	6,6	11,2	—	17,6	—	29,0	33,2	—	—	—	—	—	—	—
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O . . . . .	—	—	—	—	—	—	—	32,2	31,7	31,4	—	31,0	31,0	—

ТАБЛИЦА 8

Растворимость при 0° Ц в 100 вес ч. воды

(\* означает ненормально растворимый, M — наибольшую растворимость)

№	Формула соли	0°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	Насыщенный при нагревании ° Ц	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>	81,9	90,4	94,7	99,0	105,1	117,4	123,5	135,3	147,1	161,3	175,6	189,8	204,1	333,3	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>3</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	—	M: 192,3	при 60°	—	—	—
6*	Na <sub>2</sub> SO <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>	M: 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	—	M: 412,2	при 34°	46,2	46,1	45,7	45,4	105	45,1
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	—	—	—	104	539,6
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	—	M: 1142,2	при 38°	—	—	—	—	—	—
11	NaHCO <sub>3</sub>	6,9	8,1	8,8	9,6	10,3	11,1	12,7	14,4	16,4	—	—	—	—	—	—
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	63,4	82,5	91,6	95,0	96,6	97,8	99,0	106,5	115,5
15*	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	—	—	14,9	17,2	31,3	65,4	—	M: 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>	31,1	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	45,9	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	—	—	—	—	—	—
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	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	Продажный (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	—	—	25	29,1	33,3	37,4	45,7	54	62,5	M: 66,7	при 65°	—	—	—	—



ТАБЛИЦА 8 (продолжение)

(\* означает ненормально растворимый, М—наибольшую растворимость)

№	Формула соли	0°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	Наименьший при нагревании	
															• Ц	Вес. ч.
26	$\text{CaCl}_2$ . . . . .	49,6	60	66	74	82	93	110	120	129	136	142	147	154,8	178	305
27*	$\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	180,1	244,4	402,9	521,4	Переходит при 30,2° в $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и при 45° в $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$										—
28	$\text{Ca(NO}_3)_2$ . . . . .	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	$\text{SrCl}_2$ . . . . .	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	$\text{Sr(NO}_3)_2$ . . . . .	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	$\text{BaCl}_2$ . . . . .	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	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	—	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	$\text{Ba(NO}_3)_2$ . . . . .	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	$\text{MgCl}_2$ . . . . .	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	$\text{MgO}$ . . . . .	26,9	31,5	33,8	36,2	38,5	40,9	45,6	50,3	55	59,6	61,2	68,9	73,8	108,4	77,9
36	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	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	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . . . . .	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	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	86,9	95,8	101,6	107,4	117,5	127,6	167,6	201,4	268,6	348,2	467,3	678,8	113,2	—	—
39	$\text{KAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	5,7	8,5	10,4	12,0	13,1	18,5	25,0	36,8	58,5	94,4	195,0	209,5	357,5	—	—
40	$(\text{NH}_4)_2\text{Al(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	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	$\text{NaAl(SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	—	103,1	111,3	121,4	131,8	146,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
42	$\text{CuCl}_2$ . . . . .	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	$\text{Cu(NO}_3)_2$ . . . . .	—	—	—	—	150,1	152,8	159,8	167,5	179,1	192,3	207,8	247,9	288,0	114,5	346,2
44	$\text{CuSO}_4$ . . . . .	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	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	31,6	36,9	39,6	42,3	45,5	48,8	56,9	65,8	77,4	94,6	118,0	156,4	203,8	104	212,8

46	$\text{AgNO}_3$ . . . . .	115	160	187,5	215	242,5	270	335	400	470	550	650	760	910	133	1941
47	$\text{ZnSO}_4$ . . . . .	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	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	115,2	138,2	149,9	161,5	176,2	190,9	224,1	263,8	313,5	369,4	442,6	533,0	633,6	—	—
49	$\text{HgCl}_2$ . . . . .	5,7	6,6	7,0	7,4	7,9	8,4	9,8	11,3	13,9	17,3	24,3	37,1	54,0	165	81,8
50	$\text{PbCl}_2$ . . . . .	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	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ . . . . .	38,7	48,3	52,4	56,5	60,6	65,4	75,1	85,2	95,3	103,8	115,5	126,6	138,9	—	—
52	$\text{K}_2\text{CrO}_4$ . . . . .	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	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . . . . .	4,6	7,4	9,9	12,4	15,4	18,4	25,9	35,0	45,0	56,7	63,6	81,1	91,1	104,8	103,2
54	$\text{Na}_2\text{CrO}_4$ . . . . .	31,7	50,2	60,6	84,0	86,0	88,0	96,0	104,3	115,3	123	124,9	125,4	125,9	—	—
55	$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . . . . .	163	170	175	180	188,5	197	220	248	283	323	386	389,5	433,4	—	—
56	$\text{MnCl}_2$ . . . . .	—	—	—	—	77,2	80,7	89,6	98,2	108,6	110,6	112,7	—	—	—	—
57	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	—	151,5	168,9	190,8	219,8	258,4	390,6	502,8	625	625	625	625	625	106	625
58*	$\text{MnSO}_4 - \text{M: } 75,3 \text{ при } 54^\circ$	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*	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	—	63,4	67,1	69,9	72,3	74,7	79,6	85,2	—	—	—	—	—	—	—
60*	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	58,1	68,1	72,3	75,2	78,6	79,2	84,6	87,4	—	—	—	—	—	—	—
61	$\text{KMnO}_4$ . . . . .	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*	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	—	60,9	69,9	92,4	114,9	124,4	182,3	237,5	263,2	286,1	269,1	370,4	333,3	—	—
63	$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ . . . . .	12,2	16,6	19,0	21,6	24,9	28,1	33,8	39,1	44,6	53,3	При $75^\circ$ : 56,7				—
64	$\text{NiSO}_4$ . . . . .	29,5	35,1	37,4	39,7	42,3	44,8	49,1	52,0	57,2	61,9	—	—	—	—	—
65	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	—	—	—	106,3	118,3	130,3	154,3	178,4	202,4	226,4	—	—	—	—	—
66	$\text{CoSO}_4$ . . . . .	24,4	30,5	33,5	36,4	39,1	41,1	45,6	55,2	60,4	65,7	—	—	—	—	—
67	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	—	—	—	94,0	108,8	123,6	153,1	182,7	—	—	—	—	—	—	—

# УКАЗАТЕЛЬ АВТОРОВ

## A

Antony 212  
Armstrong 118  
Arrhenius 9  
Aschoff 217  
Augé 140  
D'Aws 228

## B

Bakke 228  
Baur 96  
Baxter 161, 165  
Bazlen 51  
Beckurts 54  
Beilstein 216  
van Bemmelen 30  
Bender 107  
Bernthsen 51  
Berthier 114  
Berzelius 70, 82, 106,  
Billmann 236  
Biltz 43, 86, 122, 127,  
171  
Blochmann 29  
Bock 140  
Böttger 143, 184  
Bourgeois 118  
Bourion 198  
Brandt 224  
Brill 131  
Brocksmitt 132  
Buchka 146  
Büchner 227  
Bunsen 97, 202

## C

Caspari 44

## D

D'Aws 228  
Defferre 159  
Denigés 145  
de Schulten 82, 205  
Ditte 172, 181, 196  
Donnini 212  
Duvillier 203

## E

Ehrenfeld 148  
Engel 131

Engert 148  
Erdmann 39, 123, 125,  
166, 168  
Étard 208

## F

Fehling 143  
Frémy 194  
Fresenius 211  
Friedrich 185  
Fromm 159

## G

Gattermann 85, 90, 92  
Gélis 82  
Geuther 181  
Goebel 216  
Goldschmidt 195  
Gmelin 39  
Graebe 65  
Graham 29, 68, 79  
Gröger 144, 152, 167, 206  
Guignet 198  
Guitteau 124

## H

Habermann 148  
Harpf 48  
Hassy 96  
Hedwall 224, 239  
Hempel 96  
Henry 10  
Hensgen 189  
Hertlein 55  
Heyer 132  
Hines 165  
Hoenigsmid 219  
vant'Hoff 118  
Hood 203

## J

Jacobson 96  
Jaubert 89  
Явеш 216

## K

Keppeler 228  
Kessler 215  
Kinkelin 82  
Knorre 74.

Kraut 39, 163, 166  
Krüss 109, 200  
Kuhn 77

## L

Lagutt 176  
Lamb 161  
Laming 215  
Law 209  
Leroy 123  
Lescoeur 157  
Liebig 143, 172, 192, 223  
Liebknecht 8  
L'Hôte 157  
Löwel 199  
Lorenz 175  
Lorimer 164

## M

Mai 75  
Mailhe 230  
Manchot 94  
Meyer 45, 76  
Michaelis 64  
Milbauer 228  
Mitscherlich 69, 73, 80,  
143, 192  
Moissan 85, 198, 203,  
215  
Mondésir 104  
Mylius 159

## N

Neher 84  
Nieloux 46  
Nöllner 173

## O

Ostwald 10  
Otto 54, 216

## P

Perkin 209  
Pesci 104  
Pope 57  
Priess 90

## Q

Quadrat 228

## R

Райков 163  
 Rammelsberg 194  
 Raschig 60  
 Rebs 75  
 Reynolds 152  
 Richards 146  
 Riding 112  
 Riegel 54  
 Rinmann 239  
 Röhrig 50  
 Rose 132, 152, 231  
 Rosenstiehl 218  
 Rüst 39, 193, 216

## S

Sabatier 99  
 Sanger 54  
 Scheele 153  
 Schaffer 75  
 Schiff 56, 175, 196  
 Schindler 159  
 Schlippe 192  
 Schöne 115, 123  
 Schottländer 69.

Schou 194  
 de Schulten 82, 205  
 Schulze 57  
 Seggy 123  
 Senarmont 131  
 Séubert 179  
 Siewert 203  
 Schmidt 149  
 Smith 140, 164  
 Sörensen 231, 232, 237  
 Sonstadt 108  
 Spencer 140  
 Spring 56  
 Stanford 146  
 Stas 104, 109, 154  
 Stavenhagen 77  
 Stock 39, 90  
 Stolba 92, 95  
 Strohl 187

## T

Taverne 167  
 Terreil 233  
 Thénard 238  
 Thomas 112  
 Treadwell 160

## U

Uelsmann 211

## V

Vanino 39, 148, 156, 207,  
 238  
 vant'Hoff 118  
 Veley 115  
 Vigouroux 93, 142, 145  
 Violi 123

## W

Wagner 238, 239  
 Warrington 71  
 Watson 67  
 Weber 207  
 Weinland 200  
 Weltzien 52  
 Wirth 228  
 Wöhler 143, 198, 208, 218,  
 223

## Z

Ziegler 207

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

## A

Абсорбция газов 41  
 Адсорбция 30  
 Азот 59  
 Азота двуокись 64  
 — четырехокись 63, 64  
 Азотная к-та 61, 62  
 — дымящая красная  
 63  
 Азотноватистый анги-  
 дрид 64  
 Альдегид этиловый 201  
 Алюминий 133  
 — серноокислый 137  
 — хлористый 135  
 Алюминиевые квасцы  
 138  
 — аммиачные 140  
 — калийные 139  
 — натровые 140  
 Алюминия гидрат окиси  
 134  
 — окись 133  
 Алюминотермия 195  
 Аммоний 111  
 — азотноокислый 62  
 — двуххромовокислый 204  
 — кадмий хлористый 165  
 — карбамминовокислый  
 113  
 — кислый сернистый 111

Аммоний-магний серно-  
 окислый 130, 131  
 — магний фосфорноокис-  
 лый 70  
 — магний углекислый  
 133  
 — молибденовокислый  
 210, 211  
 — натрий фосфорноокис-  
 лый 69  
 — оловохлористоводород-  
 ный 179  
 — свинцовохлористово-  
 дородный 185  
 — серноокислый 62, 113  
 — углекислый 113, 114  
 — фосфорноокислый 69  
 — фосфорномолибденово-  
 кислый 217  
 — хлористый 24  
 — цинк серноокислый 166  
 — цинк хлористый 165  
 Аммонийно - железные  
 квасцы 229  
 — хромовые квасцы 201  
 Аммония гептасульфид  
 112  
 — гидросульфид 112  
 — кадмия хлористая соль  
 165  
 — магния серноокислая  
 соль 130, 131

Аммония магния фосфор-  
 нокислая соль 70  
 — магния углекислая  
 соль 133  
 — магния хлористая соль  
 124  
 — моносульфид 112  
 — натрия фосфорноокис-  
 лая соль 169  
 — пентасульфид 112  
 — цинка серноокислая  
 соль 166  
 — цинка хлористая соль  
 165  
 Аннон 22  
 Асбест платинированный  
 53  
 Аурипигмент 83  
 Атомные веса 249

## B

Барий 122  
 — азотноокислый 26, 127  
 — марганцовистокислый  
 218  
 — сернистый 122  
 — тетрасернистый 124  
 — углекислый 123, 127  
 — хлористый 25, 44, 125,  
 127  
 — хромовокислый 205

Бария гидрат окиси 124  
 — дитионат 55  
 — окись 125  
 — октогидрат 125  
 Велла свинцовые 183  
 Бор 84  
 — хлористый 90  
 Бора трехокись 87  
 Борная кислота 86  
 — метакислота 87  
 — пирокислота 87  
 Борной к-ты натриевая соль (см. Перборат натрия)  
 Борнофтористый водород 91  
 — калий 91  
 Бременская синь (см. Синь бременская)  
 Бромистый водород 45  
 Бура 86, 88  
 Бюхнера воронка 32

## В

Венская синь 238  
 Винный камень 109, 186  
 Витерит 122  
 Вода кристаллизационная 12  
 — Лабаррака 42  
 Водорода очистка 40, 158, 218  
 — перекись 960  
 Выпаривание 14  
 Высушивание препаратов 18, 36

## Г

Газов растворимость 251  
 — высушивание 40  
 Галонды 40  
 Гель 30  
 Гидразин сернокислый 60  
 Гидрогель 31  
 Гидроволь 30  
 Гидролиз 23  
 Гидросульфит натрия 51  
 Гипс 117  
 Глауберова соль 26 (см. Натрий сернокислый)  
 Глет 180  
 Глина 137  
 Горькая соль 25 (см. Натрий сернокислый)  
 Грамм-ион 11  
 — молекула 11

## Д

Давление гидростатическое 31  
 — осмотическое 10

Двойные соли 23, 131, 139  
 Декагидрат 34  
 Диализ 29  
 Диссоциация гидролитическая 23  
 — электролитическая 9, 22  
 Диффузия в растворах 12

## Ж

Железо гидрат окиси 223  
 — закись 219  
 — закись-окись 223  
 — окиси азотнокислая соль 227  
 — окиси сернокислая соль 227  
 — окись 223, 224  
 Железные квасцы 229  
 Железо 218  
 — пирформное 219  
 — хлористое 220  
 — хлорное 225, 226  
 — щавелевокислое 219

## З

Зажигательная смесь 195  
 Зеленъ брауншвейгская 153  
 — горная 152, 153  
 — гюйнетова 198  
 — кобальтовая 239  
 — марганцовая 218  
 — масляная 153  
 — Пелетье 198  
 — Ринмана 239  
 — Розенштия 218  
 — саксонская 239  
 — цинковая 239  
 — Шееле 153  
 Золотая сера (см. Сурьма пентасернистая)  
 Золото сусальное (см. Олово двусернистое)  
 Золь 28

## И

Известковое молоко 119  
 Известь гашеная 42  
 Изоморфизм 22  
 Интерполяция 13  
 Иодистоводородная к-та 45  
 Иодистый водород 45  
 Иода пятиокись 46  
 — раствор 40  
 Иодная к-та 46  
 Ионы 22  
 — комплексные 23  
 Испарение 14

## К

Кадмий 164  
 — азотнокислый 165  
 — сернистый 164  
 — сернокислый 166  
 — углекислый 166  
 — хлористый 165  
 Кадмий-аммоний хлористый 165  
 Кадмия гидрат окиси 164  
 — окись 164  
 Калий 105  
 — азотнокислый 24  
 — борофтористый 92  
 — двууглекислый 110  
 — двуххромовокислый 25  
 — кислый сернокислый 61, 109  
 — кремнефтористый 95, 96  
 — марганцовистокислый 217  
 — марганцовокислый 43, 58  
 — мышьяковистокислый 76  
 — односернистый 106  
 — оловохлористоводородный 180  
 — пиромышьяковокислый 76  
 — сернистый 106  
 — сернокислый 24, 108  
 — углекислый 109  
 — хлористый 24, 107  
 — хлорнокислый 24, 43  
 — хлорохромовокислый 207  
 Калийные квасцы 25, 139  
 Калия железа сернокислая соль 222  
 — кобальта азотистокислая соль 234, 236  
 — магния сернокислая соль 130, 131  
 — магния хлористая соль 129  
 — мышьяковой к-ты соль 80  
 — пиросульфит 51  
 — полисульфид 170  
 — сурьмяной к-ты соль 194  
 — тритионат 55  
 — цинка сернокислая соль 162  
 Кальций 114  
 — азотнокислый 117  
 — кислый фосфорнокислый 72  
 — мышьяковистокислый 77  
 Кальций мышьяковокислый 81

## Кальций сернистокислый

- 50
- сернистый 114
- сернокислый 117
- углекислый 118
- фосфорнокислый 72
- хлористый 115
- Кальция полисульфид 47
- Кальцинация 88
- Кафара 57
- Каолин 137
- Катион 24
- Квасцы 139
  - алюминиевые 138
  - аммиачные 140
  - концентрированные 137
- мелко кристаллические 139
- натровые 140
- Кианит 130
- Киновар 170
- зеленая 239
- сурьмянистая 187
- Коагуляция 29
- Кобальт 234
  - азотнокислый 235
  - аммониевый 232
  - углекислый 234, 236
  - хлористый 235
- Кобальта алюминат 238
- гидрат окиси 235
- натрия азотистокислая соль 222
- реактив 233
- синь 238
- соединения 233
- соли 234
- ультрамарин 238
- цинкат 239
- Коллоид 29, 30
  - защитный 29
- Концентрация 11
- Кремневая кислота 96
- Кремнефтористоводородная кислота 44, 95, 96
- Кремнефтористый калий 44, 95, 96
- Кремний 92
  - четыреххлористый 94
- Кремния двуокись 92, 95
- Кристаллизация 9, 16, 17
- Кристаллоид 30
- Купорос железный
  - кобальтовый 233
  - марганцовый 214
  - медный 48, 150
  - цинковый 161

## Л

Лейденская синь 238

## М

- Magnesia alba 132
- Магний 128
  - мышьяковистый 82
  - мышьяковокислый 82
  - сернокислый 130
  - углекислый 131
  - хлористый 128, 129
- Магния аммония сернокислая соль 130
  - — углекислая соль 153
  - — фосфорнокислая соль 70
  - — хлористая соль 129
- калия сернокислая соль 131
- — хлористая соль 129
- Марганец 211
  - сернокислый 217
  - углекислый 211, 215
  - хлористый 213
  - щавелевокислый 212, 215
- Марганца двуокись 41, 216
  - закись 211
  - перекись 216
- Марганцовистокислый калий 217
- Мариота склянка 34
- Массикот 180
- Маточный раствор 10, 19
- Медь 48, 141, 142
  - винокислая 143
  - мышьяковистокислая кислая 153
  - пиросульфидная 153
  - порошкообразная 141
  - роданистая 146
  - углекислая 152
  - фосфорнокислая 73
  - хлорная 149
- Меди бурый гидрат окиси 147
  - гидрат окиси 147
  - закись 143
  - окись 140
  - синий гидрат окиси 147
- Медноаммиачная соль серной к-ты 148, 151
- Мета-борная к-та 87
  - мышьяковая к-та 79
  - оловянная к-та 171, 175
  - фосфорная к-та 68
- Молибден 209
- Молибденовая кислота 210
- Молибденовые остатки 209, 210
- Молибденовый ангидрид 211

- Молоко известковое 119
  - серное 47
- Моль 12, 13
- Моно-хлорамин 60
- Мышьяк 76
  - двусернистый 82
  - пентасернистый 83
  - трехсернистый 31, 83
- Мышьяка пентиокись 77
  - стекло 82
- Мышьяковая кислота 77
- Мышьяковистой кислоты калийная соль 76
  - — кальциевая соль 77
  - — кислая кальциевая соль 77
- Мышьяковой кислоты кальциевые соли 81
  - — кислая натриевая соль 80
  - — магниевые соли 82
  - — монокалийная соль 80
  - — полугидрат 79
  - — трехнатриевая соль 79
  - пирокислоты калийная соль 76

## Н

- Натрий 96
  - азотнокислый 25
  - борнокислый 88
  - гидросернистый (см. Гидросульфит натрия)
  - двууглекислый 104
  - двуххромовокислый 203
  - едкий 27, 119
  - метаборнокислый 89
  - мышьяковистокислый 79
  - мышьяковокислый 80
  - односернистый 98
  - пироборнокислый 25, 87
  - пироперборнокислый 74
  - сернистокислый 50
  - сернистокислый кислый 49
  - серноватистокислый 27, 55
  - сернокислый 25
  - сульфосурьмянокислый 191, 193
- Натриевая соль мета-фосфорной кислоты 74
  - — мышьяковой кислоты 80

Натрия бисульфит 49  
 — гидросульфит 51  
 — гипосульфит 52  
 — дитионат 55  
 — квасцы 140  
 — односернистого гидраты 96  
 — перборат 89  
 — пиросульфит 51  
 — плумбит 185  
 — станнат 176  
 — тиосульфат 54  
 Нашатырь 26  
 Никкель 230, 231

— аммиачный азотно-кислый 230  
 — губчатый 230  
 — продажный 233  
 — углекислый 234  
 — хлористый 231  
 Никкеля аммиакат хлористый 232  
 α-Нитрозил-β-нафтол 233  
 Нитрозил серная кислота 52

Нормальные растворы 12

## О

Олова-амальгама 176  
 — гидрат двуокиси 175  
 — гидрат закиси 171  
 — двуокись 174  
 — закись 172  
 — хлорного гидрат 178

Олово 171  
 — азотнокислое 175  
 — гранулированное 171  
 — двусернистое 176  
 — сернистое 172  
 — хлористое 173  
 — хлорное 177  
 — щавелевокислое 172

Олово-хлористоводородный аммоний 179  
 — калий 180

Оловянная кислота 174  
 — мета-кислота 175  
 — орто-кислота 176

Оловянной ортокислоты натровая соль (см. Станнат натрия)

Осаждение 15, 28, 29  
 Отжимание 18  
 Отсасывание 31

## П

Перборат натрия 89  
 Перекристаллизация 16  
 Печень серная 98  
 Пинкзальц (см. Олово-хлористоводородный аммоний)

Пирролюэит 41, 55, 214  
 Пироборная кислота 87  
 Пиромышьяковой кислоты калийная соль 76

Пирофорность 220  
 Платина хлорная 100  
 Платинохлористоводородная кислота 53

Поташ 109  
 Преципитация 9, 18, 19, 28

Промывание 28, 31, 35, 38

## Р

Раствор Фелинга 143  
 Растворение 8

— химическое 12  
 Растворенная теплота 10  
 Растворенное вещество 8

Растворимость 9, 10  
 Растворимости понижение 21

— таблица 24  
 Растворитель 10  
 Раствор маточный 10, 19

— насыщенный 11,  
 Растворы коллоидные 28

— пересыщенные 23  
 Растворов концентрация 18

— приготовление 14  
 Реальгар 82  
 Ртуть 167  
 — сернистая красная 170  
 — сернистая черная 170  
 — хлорная 168

Ртутный азотнокислая закись 169

— окись желтая 169  
 — окись красная 169  
 Ртутных остатков переработка 167

## С

Сахар свинцовый 183  
 Свертывание коллоида 29 (см. Коагуляция)

Свинец 18  
 — азотнокислый 27, 182  
 — сернистый 181  
 — углекислый 182, 183  
 — уксуснокислый 73, 182, 184

— фосфорнокислый 73  
 — хлористый 181  
 — хромовокислый 206  
 — четыреххлористый 185

Свинца двуокись 162, 184

— окись 180,  
 — окись желтая 181  
 — перекись 184  
 — уксус 183, 206

Свинцовые белила 183  
 Свинцовый сахар (см. Сахар свинцовый)

Свинцово-хлористоводородный аммоний 185

Сегнетова соль 143  
 Селитра чилийская 24

Сера 46  
 — хлористая 56  
 Серебро 154, 155, 156, 157

— азотнокислое 157  
 — молекулярное 156  
 — хлористое 155

Серебряные остатки 155  
 Серная кислота 53

— — английская 53  
 — — дымящая 54, 208

Сернистый газ 48, 49  
 Серное молоко 47

Серный ангидрид 53  
 Сероуглерод 58

Синь бременская 147  
 — Тенара 233

Сода 26, 102  
 — кальцинированная 104  
 — кристаллическая 103  
 Соединения химические 9

Соль глауберова (см. Натрий сернокислый)

— Мора 28, 222, 229  
 — поваренная 100  
 — сегнетова 143  
 — Шлиппе 192

Соли двойные 23, 131, 139

Соляная кислота дымящая 41

Станьоль 178  
 Станнат натрия 176  
 Степень диссоциации 22  
 Стронцианит 120

Стронций 119  
 — азотнокислый 26, 122  
 — сернокислый 119  
 — углекислый 122  
 — хлористый 120

Стронция гидрат окиси 119  
 — окись 119

Сулема 168  
 Сульфосурьмяной кислоты калиевая соль 194

— — натриевая соль 192  
 Сульфурил хлористый 57

Сурьма 186  
 — пентасернистая 191  
 — сернистая 188  
 — трехсернистая 186  
 — треххлористая 188  
 — хлористая 186, 188  
 Сурьмы пентиокись 190  
 — треокись 196  
 — чернь 190  
 — четырехокись 186  
 Сурьмяная киноварь 187, 191  
 — кислота 192  
 Сурьмяной сульфокислоты натриевая соль 192  
 Сурьмяный блеск 186  
 Сусальное золото 176

## Т

Тионил хлористый 56  
 Трехфосфорноаммониевая соль 69  
 — фосфорнокальциевая соль 71  
 — фосфорнокислый натрий 68  
 Трубка Пикара 32, 33  
 Тяжелый шпат 122

## У

Уголь активированный 57  
 Ультрамарин желтый 207

## Ф

Фелингов раствор 143  
 Фильтрование 13, 30  
 Фильтры 13, 32  
 Формальдегид формалин 156  
 Фосфор 64  
 — желтый 66  
 — красный 67  
 — пентасернистый 76

Фосфор пятихлористый 65  
 — сернистый 75  
 — треххлористый 64  
 Фосфорная кислота 66  
 — мета-кислота 68  
 — орто-кислота 66  
 — соль 28, 69  
 Фосфорной кислоты аммонийно-магние-вая соль 70  
 — — аммонийно-натриевая кислая соль 70  
 — — двухаммониевая соль 69  
 — — мононатриевая соль 69  
 — — одноаммониевая соль 69  
 — — трехаммониевая соль 69  
 — — трехкальциевая соль 71  
 Фосфорное стекло 70  
 Фосфорнокислый натрий трехметаллический 68  
 Фтористый водород 95

## Х

Хамелеон минеральный 217  
 Химическое равновесие 22  
 Хлор 41, 42, 129  
 Хлористый водород 41, 101, 136  
 Хлорная кислота 44, 46  
 Хлорохромовокислый калий 207  
 Хлорциануроксобоальти-хлорид 235, 237  
 Хлорсульфоновая кислота 54  
 Хром 195  
 — сернокислый 199  
 — хлористый 198

Хрома гидрат двуокиси 205  
 — — окись 197  
 — окись 196, 205  
 Хромил хлористый 208  
 Хромовая кислота 40, 204  
 — — желтая 205  
 — — красная 206  
 — — оранжевая 206  
 Хромовокислые соли 205  
 Хромовые квасцы 200, 201  
 Хромовый ангидрид 202

## Ц

Целестин 120  
 Цинк 40, 157  
 — азотнокислый 159  
 — сернистый 160  
 — сернокислый 27, 162, 207  
 — углекислый 163  
 — фосфорнокислый 73  
 — хлористый 160  
 — хромовокислый 207  
 Цинка гидрат окиси 158  
 — окись 158  
 Цинковая желтая 207

## Ч

Чилийская селитра 24

## Ш

Шенит 131

## Щ

Щавелевая кислота 215

## Э

Электролит 23  
 Электрон 23  
 Этиловый альдегид 201



## О Г Л А В Л Е Н И Е

От редактора . . . . .	5
Предисловие . . . . .	6
1-ая глава. Введение и порядок изучения препаративного практикума. . . . .	7
2-ая глава. Свойства растворов. Растворение, преципитация, кристаллизация. . .	9
3-ья глава. Осаждение, фильтрование, промывание. . . . .	28
4-ая глава. Приготовление неорганических химических препаратов (см. относящиеся сюда таблицы 1 (241) и 2 (244). . . . .	39
<p>Водород и галонды (40). Сера (46 ). Азот (59). Фосфор (64). Мышьяк (76). Бор (84). Кремний (92). Натрий (96). Калий (105). Аммоний (111). Кальций (114). Стронций (119). Барий (122). Магний (128). Алюминий (133). Медь (141). Серебро (154). Цинк (157). Кадмий (164). Ртуть (167). Олово (171). Свинец (180). Сурьма (186). Хром (195). Молибден (209). Марганец (211). Железо (218). Никкель (230). Кобальт (234).</p>	
5-ая глава. Вспомогательные таблицы . . . . .	241
<p>Обзор препаратов, расположенных по трудности их приготовления и по применяемым методам работы (242). Обзор по элементам (244). Атомные веса (249). Уд. вес и концентрация кислот (250). Уд. вес и концентрация растворов оснований (251). Растворимость газов (251). Концентрация растворов солей (252). Растворимость солей (253).</p>	
Указатель авторов . . . . .	256
Предметный указатель . . . . .	257

Редактор **В. С. Гуляев.**

Технич. редактор **Е. Я. Эрлик.**

Сдано в набор 29/IX 1983 г.

Подписано к печати 12/1 1984 г.

Форм. бум. 62×94.

Тип. зн. в печ. л. 49.000 Ленгорлит № 29877. Печати. листов 16<sup>1</sup>/<sub>2</sub> л.

Тираж 4200. Зак. № 2293.

Типография ЛСПО, Ленинград, Лештуков, 18.