Ю.В. Карякин
И.И. Ангелов

Чистые химические вещества

Атомные веса элементов

(Данные Международной комиссии по определению атомных весов на 1973 год)

Элемент	Символ	Атомный вес	Элемент	Символ	Атомный вес
Азот	N	14,0067	Неодим	Nd	144,24
Актиний	Ac	[227]	Неон	Ne	20,179
Алюминий	Al	26,98154	Нептуний	Np	237,0482
Америций	Am	[243]	Никель	Ni	58,70
Аргон	Ar	39,948	Нобелий	No	[255]
Астат	At	[210]	Олово	Sn	118,69
Барий	Ba	137,34	Осмий	Os	190,2
Бериллий	Be	9,01218	Палладий	Pd	106,4
Берклий	Bk	[247]	Платина	Pt	195,09
Бор	B	10,81	Плутоний	Pu	[244]
Бром	Br	79,904	Полоний	Po	[209]
Ванадий	V	50,9414	Празеодим	Pr	140,9077
Висмут	Bi	208,9804	Прометий	Pm	[145]
Водород	H	1,0079	Протактиний	Pa	231,0359
Вольфрам	W	183,85	Радий	Ra	226,0254
Гадолиний	Gd	157,25	Радон	Rn	[222]
Галлий	Ga	69,72	Рений	Re	186,207
Гафний	Hf	178,49	Родий	Rh	102,9055
Гелий	He	4,00260	Ртуть	Hg	200,59
Германий	Ge	72,59	Рубидий	Rb	85,4678
Гольмий	Ho	164,9304	Рутений	Ru	101,07
Диспрозий	Dy	162,50	Самарий	Sm	150,4
Европий	Eu	151,96	Свинец	Pb	207,2
Железо	Fe	55,847	Селен	Se	78,96
Золото	Au	196,9665	Сера	S	32,06
Индий	In	114,82	Серебро	Ag	107,868
Иод	I	126,9045	Скандий	Sc	44,9559
Иридий	Ir	192,22	Стронций	Sr	87,62
Иттербий	Yb	173,04	Сурьма	Sb	121,75
Иттрий	Y	88,9059	Таллий	Tl	204,37
Кадмий	Cd	112,40	Тантал	Ta	180,9479
Калий	K	39,098	Теллур	Te	127,60
Калифорний	Cf	[251]	Тербий	Tb	158,9254
Кальций	Ca	40,08	Технеций	Tc	98,9062
Кислород	O	15,9994	Титан	Ti	47,90
Кобальт	Co	58,9332	Торий	Th	232,0381
Кремний	Si	28,086	Тулий	Tm	168,9342
Криптон	Kr	83,80	Углерод	C	12,011
Ксенон	Xe	131,30	Уран	U	238,029
Курчатовий	Ku	[261]	Фермий	Fm	[257]
Кюрий	Cm	[247]	Фосфор	P	30,97376
Лантан	La	138,9055	Франций	Fr	[223]
Литий	Li	6,941	Фтор	F	18,99840
Лоуренсий	Lr	[256]	Хлор	Cl	35,453
Лютеций	Lu	174,97	Хром	Cr	51,996
Магний	Mg	24,305	Цезий	Cs	132,9054
Марганец	Mn	54,9380	Церий	Ce	140,12
Медь	Cu	63,546	Цинк	Zn	65,38
Менделевий	Md	[258]	Цирконий	Zr	91,22
Молибден	Mo	95,94	Эйнштейний	Es	[254]
Мышьяк	As	74,9216	Эрбий	Er	167,26
Натрий	Na	22,98977			

Ю. В. Карякин,
И. И. Ангелов

Чистые химические вещества

Руководство по приготовлению неорганических реактивов и препаратов в лабораторных условиях

ИЗДАНИЕ ЧЕТВЕРТОЕ, ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ

МОСКВА ИЗДАТЕЛЬСТВО «ХИМИЯ» 1974

УДК 546.05 : 542
К 27

Карякин Ю. В., Ангелов И. И.
К 27 Чистые химические вещества. Изд. 4-е, пер. и доп. М., «Химия», 1974. 408 с., 66 рис.

Книга представляет собой 4-е переработанное и дополненное издание практического руководства по приготовлению чистых химических препаратов, в основном неорганических. Помимо методик синтеза и очистки приводятся важнейшие физические и химические характеристики веществ.

В новом издании в отличие от предыдущего несколько расширен ассортимент реактивов, обновлены методики синтеза, кроме того, в вводной части изложены основные современные методы получения чистых веществ.

Книга предназначена для широкого круга читателей, занимающихся экспериментальной работой в различных областях химии. Она может служить также учебным пособием для студентов вузов и учащихся техникумов при работе в лабораториях неорганической химии и неорганического синтеза.

К $\frac{20507-018}{050(01)-74}$ 18-74 540

ОТ АВТОРА

Предлагаемая книга представляет собой переработанное руководство по приготовлению чистых химических веществ, составленное этими же авторами и изданное в 1955 г. под названием «Чистые химические реактивы».

В настоящем издании признано целесообразным отказаться от включения в книгу таблиц значений растворимостей и плотностей растворов, а также требований ГОСТ к реактивам, поскольку эти данные читатель может найти в специальных справочниках. В связи с этим объем книги значительно сократился, что позволило несколько расширить номенклатуру описываемых веществ за счет новых препаратов, многие из которых за последние годы стали широко использоваться в химических лабораториях. Одновременно обновлены методики синтеза и очистки многих препаратов. Значительная часть приведенных в книге методик базируется на разработках, осуществленных в Научно-исследовательском институте реактивов и особо чистых веществ (ИРЕА).

Необходимо подчеркнуть, что приводимые в книге методики не могут гарантировать получения неопытным экспериментатором препаратов высокой реактивной квалификации («химически чистых» или «чистых для анализа»). Однако большая часть описанных методик проверена в лабораторных условиях и при известном навыке лабораторной работы и строгом соблюдении условий синтеза или очистки позволяет синтезировать вещества указанной в прописи квалификации.

Хотя за последние годы централизованное снабжение лабораторий реактивами заметно улучшилось, книга может оказаться полезной для получения малых количеств того или иного реактива, отсутствующего в данный момент в лаборатории (особенно, периферийной). Наряду с этим книга может быть использована в качестве учебного пособия при прохождении лабораторного практикума по неорганическому синтезу и неорганической химии.

По желанию читателей в новое издание книги включена вводная глава, в которой кратко изложены основные методы получения чистых химических веществ.

Описанные в книге вещества расположены по алфавиту их наименований. При этом соли, окиси и гидроокиси расположены по названию катиона; ангидриды и кислоты — на слова «Ангидрид» и «Кислота». Для удобства в начале книги приведен указатель препаратов.

Замечания читателей по содержанию книги и рекомендации по улучшению методик синтеза и очистки будут приняты с благодарностью.

Ю. В. КАРЯКИН

УКАЗАТЕЛЬ ПРЕПАРАТОВ

ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ И ИХ ОЧИСТКА

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

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

Следует иметь в виду, что при производстве чистых веществ, как правило, очень легко удается снизить содержание примесей с 0,1—1% до сотых долей процента. Дальнейшая очистка является значительно более сложной и трудоемкой задачей. Снижение на один порядок содержания той или иной примеси, начиная с $10^{-3}\%$, требует применения специальных методов очистки.

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

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

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

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

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

Наконец, реактивы квалификации «химически чистый» предназначены для ответственных научных исследований, они используются также в аналитических лабораториях в качестве веществ, по которым устанавливаются титры рабочих растворов.

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

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

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

Подкласс	Цвет этикетки	Содержание основного компонента, %	Содержание примесей, %
А1	Коричневый	99,9	10^{-1}
А2	Серый	99,99	10^{-2}
В3	Синий	99,999	10^{-3}
В4	Голубой	99,9999	10^{-4}
В5	Темно-зеленый	99,99999	10^{-5}
В6	Светло-зеленый	99,999999	10^{-6}
С7	Красный	99,9999999	10^{-7}
С8	Розовый	99,99999999	10^{-8}
С9	Оранжевый	99,999999999	10^{-9}
С10	Светло-желтый	99,9999999999	10^{-10}

Существуют и другие методы классификации веществ особой чистоты. Так, в научно-исследовательском институте химических реактивов и особо чистых веществ (ИРЕА) предложено характеризовать чистоту препарата по суммарному содержанию определенного числа микропримесей. Например, для особо чистого SiO_2 нормируется десять примесей (Al, B, Fe, Ca, Mg, Na, P, Ti, Sn, Pb), причем общее содержание их не превышает $1 \cdot 10^{-5}$%. Для такого препарата устанавливается индекс «ос. ч. 10—5». Для упаковки препаратов высокой чистоты необходимо полностью отказаться от стеклянной посуды, являющейся источником загрязнений. Поэтому чаще всего используют полиэтиленовые банки, еще лучше применять банки из тефлона (фторопласт-4).

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

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

---

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

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

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

Перекристаллизация

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

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

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

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

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

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

---

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

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

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

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

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

Химическое осаждение

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

$$Fe^{3+} + 3NH_4OH \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$$

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

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

$$3Zn(OH)_2 + 2Fe^{3+} \longrightarrow 2Fe(OH)_3\downarrow + 3Zn^{2+}$$

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

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

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

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

** См., например, Н а х о д н о в а А. П., К р и в о б о к В. И. Труды ИРЕА, 1963, т. 25, с. 479; Д я т л о в а Н. М., Т о м к и н а В. Я., Б а р х а н о в а Н. Н. Труды ИРЕА, 1967, т. 30, с. 265.

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

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

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

Транспортные реакции

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

$$A_{\text{тв, жидк}} + B_{\text{газ}} \rightleftarrows C_{\text{газ}}$$

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

$$Ni + 4CO \rightleftarrows Ni(CO)_4$$

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

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

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

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

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

** Г о р ш т е й н Г. И., К у м а н е в а Г. А., К и ф а р о в а И. А. Труды ИРЕА, 1963, т. 25, с. 104.

*** Подробно о транспортных реакциях см. Ш е ф е р Г. Химические транспортные реакции. Пер. с нем., под ред. Н. П. Л у ж н о й, М., «Мир», 1964, 190 с.; Н о в о с е л о в а А. В., Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 1965, т. 1, с. 1010; Ж. Всесоюзн. хим. общ. 1968, т. 13, № 5, с. 539.

Дистилляция и ректификация

Очистка веществ дистилляцией основана на том, что при испарении смеси жидкостей пар получается обычно иного состава — происходит его обогащение легкокипящим компонентом смеси. Поэтому из многих смесей можно удалить легко кипящие примеси или, наоборот, перегнать основное вещество, оставив трудно кипящие примеси в перегонном аппарате. Часто приходится сталкиваться с системами, при перегонке которых все компоненты отгоняются в неизменном соотношении (азеотропные смеси). В этом случае разделения не происходит и очистка перегонкой невозможна. В качестве примеров азеотропных смесей можно привести водные растворы HCl (20,24% HCl) и этилового спирта (95,57% C_2H_5OH).

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

Не вдаваясь в теорию ректификации, укажем лишь, что в ректификационной колонне пар встречается с различными фракциями конденсата, при этом часть менее летучего компонента конденсируется из пара в жидкость, а часть более летучего компонента переходит из жидкости в пар. Проходя через множество полок («тарелок») ректификационной колонны, пар успевает настолько обогатиться более летучим компонентом, что на выходе из колонны практически содержит только этот компонент (или азеотропную смесь). Степень разделения зависит от того, насколько пар обедняется примесью по сравнению с жидкой фазой. Расчет показывает, что в современных лабораторных ректификационных колоннах высотой 1—2 м можно осуществить очистку в 10^5 раз (и более) *, если даже содержание примеси в равновесном паре только на 10% меньше, чем в жидкости. Этим объясняется широкое использование дистилляции и ректификации в производстве чистых веществ. Ректификация используется для очистки не только жидких препаратов. Общеизвестно применение ректификации для разделения сжиженных газов (кислород, азот, инертные газы и т. д.).

В последние годы с помощью ректификации стали очищать многие твердые вещества, сравнительно легко испаряющиеся **. Удалось успешно очистить хлористый алюминий (от Fe), серу (от Se), $SiCl_4$, Zn, Cd, $SbCl_3$. Содержание примесей понижается до 10^{-4} и даже до 10^{-7}%. Таким образом, ректификация может быть отнесена к чрезвычайно эффективным методам глубокой очистки. Особенно эффективно протекают процессы ректификационной очистки при низких температурах; при повышении температуры резко возрастает загрязнение очищаемого вещества материалом аппаратуры.

Экстракция

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

$$K = \frac{C_{орг}}{C_{раств}}$$

Достоинства экстракционного метода следующие:

а) экстракцию можно проводить из чрезвычайно разбавленных растворов (при достаточно большом коэффициенте распределения); б) при экстрагировании не происходит соосаждения и экстрагируемое вещество может быть количественно выделено в чистом виде; в) метод позволяет разделять такие вещества, которые не удается разделить иными методами, например, при очистке солей уранила от примесей Fe, B, Mo и др.

В большинстве случаев экстракции подвергаются соединения катионов с органическими реагентами (дитизоном, оксином и др.). В качестве органических растворителей часто используют диэтиловый эфир, хлороформ, амины и сложные эфиры, в частности трибутилфосфат.

Зонная плавка

Этот метод очистки основан на различии растворимости примеси в твердом веществе и в расплаве. Образец твердого вещества (например, стержень из металла, подлежащего очистке) медленно передвигают через узкую зону нагревания, при этом происходит постепенное расплавление отдельных участков образца, находящихся в данный момент в зоне нагревания. Примеси, содержащиеся в образце, накапливаются в жидкой фазе, вместе с ней передвигаются вдоль образца и по окончании плавки оказываются в конце образца. Как правило, зонную плавку повторяют многократно. Зачастую образец движется через несколько обогреваемых зон, что позволяет в несколько раз сократить время очистки.

Достоинствами зонной плавки являются простота аппаратурного оформления, сравнительно невысокие температуры проведения процесса (по сравнению с ректификацией) и высокая эффективность очистки. Таким путем, например, очищается германий до содержания примесей порядка 10^{-8}%. С каждым годом все большее число веществ, предназначенных для самых ответственных целей, проходит очистку методом зонной плавки. С равным успехом можно очищать неорганические и органические продукты. Правда, зонная плавка не всегда может быть успешно использована. Подобно тому как дробная кристаллизация неэффективна для очистки изоморфно сокристаллизующихся солей, так и зонная плавка неприменима, если два металла образуют твердые растворы. Например, зонной плавкой нельзя отделить Au от Ag.

Аналогичный принцип положен в основу так называемого метода вытягивания Чохральского *. Интересным вариантом процесса является низкотемпературная зонная плавка, применяемая для глубокой очистки жидких веществ при температуре, близкой к их точке замерзания. **

Ионный обмен и адсорбция

Ионный обмен также относится к числу эффективных методов разделения, используемых, в частности, для глубокой очистки некоторых веществ. Разделение проводят с помощью ионообменных смол, представляющих высокомолекулярные соединения с реакционноспособными H^+ или OH^--

---

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

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

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

---

* См., например Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. М., «Высшая школа», 1965, 332 с.; Мохосоев М. В., Готьманова Т. Т. Информ. бюл. Промышленность химических реактивов, М., изд. ИРЕА, 1963, № 3.

** См., например, Молочко В. А., Курдюмов Г. М. Труды ИРЕА, 1967, т. 30, с. 471.

группами (катиониты или аниониты). При пропускании раствора электролита через такую смолу происходит обмен ионов металла или кислотного остатка, соответственно, на H^+ или OH^-. Это позволяет, например, переводить соль в кислоту*, что используется, в частности, для получения чистой иодной кислоты HIO_4 из раствора периодата натрия $NaIO_4$.

Интересно, что наряду с обычными ионообменными смолами можно применять окисленный уголь, получаемый при обработке угля азотной кислотой или другими окислителями. В отличие от активного угля, являющегося анионитом, окисленный уголь имеет свойства катионита. Он проявляет определенную избирательную способность: так, из раствора, содержащего Ca^{2+} и NH_4^+, сорбирует почти исключительно (на 98%) Ca^{2+}. Это позволяет с успехом использовать его для очистки многих солей. Из раствора NaCl можно полностью удалить Mg^{2+}; растворы солей Mg^{2+}, Ca^{2+} и Zn^{2+} хорошо очищаются от Cu^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+} и т. д. С помощью 10 г окисленного угля можно очистить от микропримесей до 20 л 10—30%-ного раствора соли. Это очень перспективный прием**.

Способность сорбентов к поглощению тех или иных примесей в значительной степени зависит от того, в форме какого соединения находится эта примесь. В связи с этим за последние годы широко применяется перевод ионов примесей, например, в диэтилдитиокарбаминатные комплексы с последующей сорбцией их на угле. Это позволяет добиться очень хороших результатов, снижая содержание примесей до 10^{-5} — 10^{-6}%. Этот метод успешно испытан на большом числе солей.

В заключение рассмотрим вопрос о возможности получения абсолютно чистых веществ***.

Прежде всего следует подчеркнуть, что в практическом смысле чистота вещества понятие относительное, зависящее от назначения вещества. Так, в быту называют чистой обычную воду и уж, во всяком случае, относят к этой категории дистиллированную воду, поскольку в многочисленных случаях ее использования такая вода ведет себя как химический индивидуум. На самом деле дистиллированная вода далеко не является чистым веществом, она содержит растворенные газы, пылинки и в небольших количествах соли и кремневую кислоту, извлеченные из стекла. Такая вода не только не может служить эталоном чистоты, но даже не может быть использована во многих ответственных работах (определение электропроводности, получение полупроводниковых материалов и т. д.).

Часто дается определение чистого вещества как физически и химически однородного материала, обладающего определенным комплексом постоянных свойств и не изменяющегося при дальнейшей очистке его самыми совершенными средствами. Однако такое определение далеко не безупречно, и оценка чистоты в сильной степени зависит от уровня развития техники. Содержание примесей в препаратах особой чистоты измеряется миллионными и миллиардными долями процента и с точки зрения практического использования такие препараты можно считать вполне чистыми. В самом деле: что значит примесь $3 \cdot 10^{-8}$%? Это значит, что один атом примеси приходится на 30 миллиардов атомов вещества****.

---

* Вулих А. И. и др. В кн.: Методы получения химических реактивов и препаратов. М., изд. ИРЕА, 1967.

** Кузин И. А. Ж. Всесоюзн. хим. общ. 1968, т. 13, № 5, с 551; см. также Стражеско Д. Н. и др. Труды комиссии по аналит. химии, 1965, т. 15, с. 336; ЖПХ, 1964, т. 37, с. 2745.

*** Мы не рассматривали некоторые другие методы очистки веществ, как, электролиз, электродиализ, адсорбционно-комплексообразовательный метод, гидридный метод и др. Читатель может ознакомиться с ними в статьях, опубликованных, в частности, в Изв. ИРЕА, т. 23—30, 1960—1967.

**** Казалось бы, что мы близки к идеальной чистоте. Но простой расчет показывает, что, например, 1 $мм^3$ германия такой чистоты содержит еще 16 миллиардов атомов примесей.

Любая работа с веществами столь высокой чистоты требует исключительной аккуратности и самых тщательных предосторожностей против возможного загрязнения препарата. Малейший недосмотр приводит к резкому понижению чистоты препарата. Если, например, растереть препарат в агатовой ступке, содержание Cu увеличивается с $6 \cdot 10^{-8}$ до $1 \cdot 10^{-7}$%, т. е. в 2 раза. Достаточно проводить анализ чистейшей HNO_3 или HCl на открытом воздухе (а не в боксе со специально очищенным воздухом), как содержание Ca, Mg, Fe, Ni, Pb и других примесей возрастает на целый порядок. Следует отметить, что труднее всего проводить очистку вещества от «обычных» загрязнений, как перечисленные выше. Это объясняется тем, что имеется очень много источников загрязнения кальцием, магнием, железом и подобными примесями. Лабораторная посуда, вода, пыль, находящаяся в воздухе и на спецодежде, — все это создает возможность попадания ничтожных загрязнений в очищаемый препарат. Даже использование экспериментатором косметических средств (пудра, губная помада) может привести к снижению качества препарата высокой чистоты из-за загрязнения его цинком, магнием и др.

Чем меньше допустимое количество примесей в очищаемом веществе, тем сложнее удаление этих примесей и тем больше вероятность загрязнения. В этом и кроется трудность получения веществ предельной чистоты. Когда мы подходим к удалению последних «следов» загрязнений, то сталкиваемся с удивительным фактом: чем чище становится вещество, тем сильнее меняются его свойства. Известно, что полупроводниковые свойства германия проявляются только в том случае, если содержание примесей становится меньше 10^{-7}%.

В меньшей мере известен тот факт, что тщательное высушивание веществ, т. е. удаление последних следов сорбированной воды, приводит к резкому изменению физико-химических констант. Когда метиловый спирт высушили фосфорным ангидридом в течение 9 лет, то температура кипения спирта вместо 66 оказалась 120 °C. Аналогичная сушка была проведена с таким хорошо изученным веществом, как металлическая ртуть, при этом температура кипения ртути с 358 поднялась до 425 °C. Но достаточно было этим препаратам на мгновение соприкоснуться с влажным воздухом, как их температура кипения вернулась к обычному значению.

Следовательно, если бы удалось найти пути получения идеально чистых веществ, не содержащих никаких примесей (в том числе и влаги), то работать с ними было бы практически невозможно. Малейшее соприкосновение с воздухом сводило бы на нет идеальную чистоту. Более того, даже если такое «идеальное» вещество хранить в запаянной ампуле, то помимо неизбежных загрязнений материалами ампулы пришлось бы столкнуться еще с некоторыми опасностями. Известно, что космические лучи, достигающие поверхности нашей планеты, приводят к некоторым ядерным процессам. Например, в чистейшем образце галлия постепенно возникала бы примесь германия. Ничтожная β-радиоактивность калия неизбежно приведет к появлению в любом соединении калия примеси кальция.

Таким образом, помимо неимоверных трудностей получения *абсолютно* чистых веществ, работать с ними практически невозможно, а при хранении (и даже в самом процессе очистки) в них неизбежно постепенно накапливаются примеси.

Это приводит к выводу о бесперспективности попыток получения «идеально чистых» препаратов. Однако это ни в какой степени не снимает вопроса о необходимости дальнейшего совершенствования методов получения сверхчистых веществ и достижения большей чистоты, чем возможно сегодня. Уже сейчас предъявляются требования к снижению содержания некоторых примесей до $1 \cdot 10^{-10}$% и нет сомнения, что эти требования будут в дальнейшем еще более возрастать.

Надо помнить и об очень серьезной проблеме, стоящей сегодня перед учеными — это контроль чистоты ультрачистых материалов. Самые совершенные методы современной техники, включая активационный анализ и масс-спектрометрию, далеко не всегда могут обеспечить контроль качества веществ высшей чистоты. Это связано, в частности, с тем, что заметные количества примесей могут попасть в анализируемое вещество в процессе подготовки пробы для анализа, при соприкосновении с химической посудой, при контакте с воздухом и т. д.

Чтобы полнее охарактеризовать трудности, стоящие на пути получения веществ особой чистоты, следует добавить, что при некоторых физических экспериментах требуется, чтобы применяемый препарат не только не содержал бы примесей посторонних элементов, но был бы «изотопно чистым», т. е. состоял только из одного изотопа. Требуется, например, не просто «железо особой чистоты», а «^{56}Fe ос. ч.». Естественно, что при изготовлении таких препаратов трудности неизмеримо возрастают, поскольку приходится опасаться и «изотопного загрязнения».

АЗОТ

Nitrogenium **Nitrogen** **Stickstoff**

N_2 Мол. в. 28,01

Свойства

Бесцветный газ без запаха и вкуса. Мало растворим в воде (1 объем воды при 20 °С и 760 мм рт. ст. растворяет 0,0154 объемов N_2), несколько лучше — в этиловом спирте. Т. пл. —210,52, т. кип. —195,67 °С. При нормальных условиях 1 л азота весит 1,25056 г.

Азот при комнатной температуре химически инертен, выше 560 °С реагирует с магнием, кальцием, литием и некоторыми другими металлами, образуя нитриды.

Приготовление

1. Грубая очистка технического азота от примеси кислорода может быть достигнута пропусканием газа над раскаленной медью. Этот метод можно применять для получения азота из атмосферного воздуха.

В трубку из тугоплавкого стекла помещают гранулированную окись меди (можно использовать туго свернутую медную сетку), водородом вытесняют из трубки воздух (определение полноты вытеснения см. в разд. «Водород», примечание 1) и, нагревая окись в струе водорода до 200—250 °С, проводят восстановление ее до металлической меди. После охлаждения трубки вытесняют из нее водород техническим азотом*, нагревают трубку с медью до температуры красного каления и медленно пропускают через нее технический азот или воздух. Выходящий из трубки газ, почти освобожденный от кислорода, просасывают через 50%-ный раствор KOH для очистки от CO_2, а затем для осушки — через колонку с $CaCl_2$ и через промывалку с конц. H_2SO_4.

Более чистый азот получают, пропуская газ через вторую трубку с раскаленной медью.

2. Очень хороший метод очистки азота (а также водорода, аргона и некоторых других газов) от кислорода основан на применении активированной меди, нанесенной на силикагель**.

Активирование меди проводят следующим образом. К раствору 250 г $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в 2 л воды добавляют 250 г силикагеля (гранулы размером 1,5—2 мм), нагревают смесь до 60 °С и вливают в нее нагретый до 60 °С раствор 200 г NaOH в 500 мл воды. После выдерживания в течение 10 мин смесь выливают в сосуд с 10 л воды и дают отстояться. Осадок промывают декантацией и отсасывают на воронке Бюхнера. Полученную массу слегка подсушивают и формуют из нее шарики диаметром 3—4 мм. Шарики сушат при

* Некоторые авторы рекомендуют для удаления водорода нагреть восстановленную медь в вакууме.

** Канторович Л. М., Рапопорт Ф. М. Зав. лаб. 1951, т. 17, № 5, с. 632.

180 °C в течение нескольких часов до появления коричневой окраски, затем загружают их в стеклянную колонку, снабженную электрической спиралью для обогрева (рис. 1). Вытесняют из колонки воздух водородом, нагревают колонку до 200 °C и проводят восстановление окиси меди в токе водорода до металла. Процесс контролируют по переходу коричневой окраски гранул в темно-фиолетовую. После охлаждения колонки в токе водорода она готова к работе.

Для очистки азота колонку продувают сначала этим азотом (впуск газа осуществляют через кран *1*, выход — через кран *2*), затем нагревают колонку до 200 °C и поддерживают эту температуру в течение всего процесса очистки. Содержание кислорода в газе после очистки не превышает 0,001%. По мере окисления меди до окиси необходимо периодически проводить восстановление Cu водородом, как указано выше. Кран *3* служит для слива воды, которая может накопиться в колонке при обработке водородом.

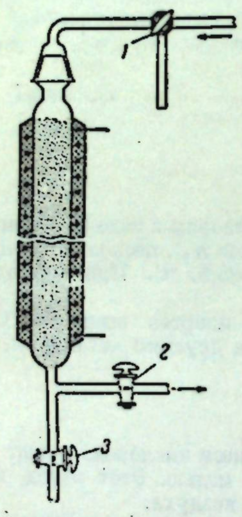


Рис. 1. Колонка для очистки азота активированной медью:

1 — кран для впуска газа; *2* — кран для выхода очищенного газа; *3* — кран для слива воды.

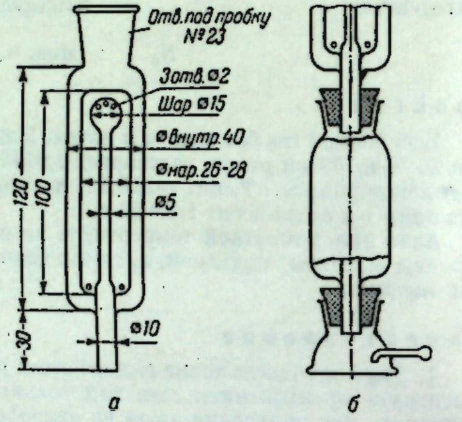


Рис. 2. Поглотитель для очистки азота раствором VCl_2.

3. Очень тонкую очистку небольших количеств азота от следов кислорода (например, для полярографических работ) можно проводить с помощью раствора хлористого ванадия (II).

Раствор VCl_2 готовят следующим образом. Растворяют 16 г сернокислого ванадила $VOSO_4 \cdot 3H_2O$ в 500 мл воды, добавляют 70 мл HCl (пл. 1,19) и доводят объем до 1 л водой. 200 мл полученного раствора встряхивают с 10—15 г цинковой пыли до перехода голубой окраски (V^{4+}) в фиолетовую (V^{2+}). Продолжают встряхивать еще 10 мин, после чего раствор переносят в поглотительные склянки, на дне которых помещен амальгамированный гранулированный цинк*.

Авторы рекомендуют** использовать особые поглотительные ячейки (рис. 2). Через верхнее горло (рис. 2*а*) наливают раствор VCl_2 до $^1/_3$ высоты ячейки. Очищаемый газ подают во внутреннюю трубку. Через отверстия в верхней части шарика газ попадает в среднюю трубку, вытесняет жидкость во внешнюю часть и выходит через нижние отверстия, барботируя через раствор V^{2+}. Поглотитель такой конструкции удобен тем, что обеспечивается достаточная высота поглощающего слоя, возможность помещения гранул цинка и предохранение от перебрасывания жидкости в случае резкого падения давления на входе. Возможность соединения нескольких ячеек в вертикальную колонку (рис. 2*б*) создает компактность установки.

*. Раствор VCl_2 неустойчив даже при хранении в закрытом сосуде; V^{2+} легко окисляется до ванадил-иона: $V^{2+} + H_2O \rightarrow VO^{2+} + H_2$.

** Супин Г. С., Красильщик В. З. Труды ИРЕА, 1966, т. 29, с. 164.

4. Азот, не содержащий инертных газов, можно получить по реакции:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaNO_2 = 2N_2\uparrow + Na_2SO_4 + 4H_2O$$

В круглодонную колбу наливают 50 г насыщенного раствора $(NH_4)_2SO_4$ и закрывают колбу пробкой, через которую проходит капельная воронка и газоотводная трубка. Колбу с раствором нагревают на водяной бане и из капельной воронки приливают по каплям насыщенный раствор 50 г $NaNO_2$. Скорость выделения газа можно регулировать, изменяя скорость приливания раствора $NaNO_2$.

Собирать газ в газометр следует только после полного вытеснения воздуха из прибора. Для очистки газа от примеси кислорода и небольших количеств окислов азота можно воспользоваться одним из приведенных выше методов.

АЗОТ ДВУОКИСЬ И ЧЕТЫРЕХОКИСЬ

Nitrogenium peroxydatum	Nitrogen peroxide Nitrogen dioxide	Stickstoffdioxid Stickdioxid

NO_2 Мол. в. 46,01
N_2O_4 Мол. в. 92,01

Свойства

Как самостоятельное химическое соединение NO_2 (бурый газ) существует только при температуре выше 290 °C. При комнатной температуре имеет место равновесная смесь NO_2 и N_2O_4, представляющая собой красно-бурый газ с резким запахом. Равновесие $N_2O_4 \rightleftarrows 2NO_2$ зависит от температуры. Ниже 0 °C существует почти исключительно N_2O_4, поэтому при охлаждении смеси NO_2 и N_2O_4 окраска светлеет.

Четырехокись азота представляет собой бесцветные кристаллы. Т. пл. —9,3, т. кип. 20,7 °C (частично разлагается на NO_2). Пл. 1,491 г/см^3 при 0 °C. С небольшим количеством воды образует ярко-зеленый раствор, содержащий HNO_3, HNO_2 и N_2O_4. При разбавлении раствор обесцвечивается вследствие гидролиза Na_2O_4: $N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2$.

N_2O_4 — очень сильный окислитель, со многими органическими соединениями реагирует бурно, иногда со взрывом.

Двуокись и четырехокись азота чрезвычайно *ядовиты*. Пары N_2O_4 (следовательно, и NO_2) удушливы, вызывают кашель, а при длительном вдыхании — воспаление легких.

Приготовление

Работу следует проводить под тягой.

1. Двуокись азота можно получить термическим разложением азотнокислого свинца:

$$2Pb(NO_3)_2 = 4NO_2\uparrow + 2PbO + O_2\uparrow$$

Тонко растертый реактив высушивают, нагревая в фарфоровой чашке при перемешивании до момента, когда прекратится потрескивание и начнется выделение бурого газа. Высушенный $Pb(NO_3)_2$ охлаждают в эксикаторе, смешивают с равным весовым количеством предварительно прокаленного кварцевого песка и смесь переносят в реторту. Горло реторты, поднятое вверх, соединяют «встык» с отводной трубкой* осушительной колонки, заполненной прокаленным $CaCl_2$. Осушительную колонку соединяют с сухим приемником, на отвод которого надевают хлоркальциевую трубку. Приемник охлаждают смесью льда и поваренной соли.

Реторту со смесью $Pb(NO_3)_2$ и песка осторожно нагревают. Выделяющаяся при разложении азотнокислого свинца красно-бурая двуокись азота сгущается в приемнике в зеленоватую жидкость (окраска обусловлена образованием небольших количеств N_2O_3). Через некоторое время жидкость становится желто-бурой, затем желтой и, наконец, почти бесцветной. При сильном охлаждении жидкость затвердевает в белую кристаллическую массу (твердый N_2O_4).

Разложение $Pb(NO_3)_2$ можно проводить в токе высушенного кислорода (~ 20 л/ч).

2. Для получения сравнительно больших количеств чистой N_2O_4 можно использовать реакцию:

$$2HNO_3 + 2NaNO_2 = 2NaNO_3 + N_2O_3 + H_2O$$

с последующим окислением N_2O_3 кислородом**.

АЗОТ ЗАКИСЬ («ВЕСЕЛЯЩИЙ ГАЗ»)

Nitrogenium oxydulatum	Nitrous oxide	Stickoxidul Lachgas

N_2O Мол. в. 44,01

Свойства

Бесцветный газ со слабым сладковатым запахом и вкусом. Т. пл. —90,8, т. кип. —88,5 °С. Пл. N_2O 1,5299 (по воздуху) при 0 °С и 760 мм рт. ст. При нормальных условиях 1 л N_2O весит 1,9778 г. Пл. жидкой N_2O 1,226 г/см^3 при —89 °С. Закись азота растворима в воде и еще лучше в этиловом спирте (1 объем спирта растворяет 4 объема N_2O при 20 °С). При нагревании свыше 500 °С N_2O разлагается:

$$2N_2O = 2N_2 + O_2$$

и поэтому в сухом газе тлеющая лучинка горит ярким пламенем.

Вдыхание N_2O вызывает шум в ушах и потерю сознания. Эти явления быстро проходят на свежем воздухе. Вдыхание разбавленной воздухом N_2O в течение нескольких минут вызывает состояние опьянения.

Приготовление

1. Закись азота удобнее всего получать из азотнокислого аммония нагреванием сухого реактива при температуре около 200 °С:

$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$$

* Лучше всего соединять части прибора с помощью шлифов или спаивать, не рекомендуется использовать для соединений резиновые трубки. Вместо реторты можно воспользоваться стеклянной трубкой, нагреваемой в трубчатой печи до 300 °С

** Иошпа И. Е. и Спиридонова О. П. ЖПХ, 1939, т. 12, № 6, с. 951.

Азотнокислый аммоний предварительно высушивают, осторожно нагревая в фарфоровой чашке при 160—170 °С (не выше!). Охлажденный продукт порциями дробят на мелкие кусочки. При обезвоживании и дроблении соли необходимо следить за тем, чтобы в нее не попали органические вещества (уголь, бумага и т. д.). С этими веществами соль образует *взрывчатую смесь*.

В небольшую реторту (или колбу Вюрца с горлом, обогреваемым электрическим нагревателем*) загружают необходимое количество безводной соли из расчета 4 г на 1 л получаемой закиси азота, при этом навеска соли *не должна превышать 100 г*. Реторту осторожно нагревают небольшим пламенем горелки. При 170 °С соль плавится, а свыше 190 °С разлагается. Не следует нагревать выше 200—220 °С, так как при перегревании может произойти бурное разложение соли, кроме того, частично образуется NO_2. По этой же причине нагревание прекращают прежде, чем разложится вся соль.

Для очистки от примеси NO и, возможно, Cl_2 (если исходная соль содержала NH_4Cl) газ пропускают последовательно через промывные склянки с 20%-ным раствором KOH и 10%-ным раствором $FeSO_4$. Газ собирают в газометре, заполненном насыщенным раствором поваренной соли или теплой водой.

2. Для получения N_2O вместо NH_4NO_3 можно также применять смесь 17 вес. ч. безводного $NaNO_3$ (или 20 вес. ч. KNO_3) и 13—14 вес. ч. безводного $(NH_4)_2SO_4$.

Смесь помещают в реторту и нагревают сначала при 230 °С, затем при 300 °С. Реакция протекает более гладко, чем по п. 1, поэтому допустимы большие загрузки. В остальном надо следовать указаниям, данным ранее.

АЗОТ ОКИСЬ

Nitrogenium oxydatum	Nitric oxide	Stickoxid, Stickstoffmonooxid, Salpetergas

NO Мол. в. 30,01

Свойства

Бесцветный газ. Т. пл. —163,7, т. кип. —151,8 °С. При нормальных условиях 1 л NO весит 1,3402 г. Мало растворим в воде (7,38 мл в 100 г воды при 0 °С), в этиловом спирте — несколько лучше. NO с кислородом образует бурые пары NO_2. Для окиси азота, молекула которой имеет неспаренный электрон, вообще характерна способность к реакциям присоединения.

Приготовление

1. Окись азота удобно получать взаимодействием металлической меди с разбавленной азотной кислотой:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Обрезки меди (проволока, стружка) помещают в двугорлую склянку (рис. 3) или аппарат Киппа и из капельной воронки медленно приливают HNO_3 (пл. 1,10—1,15). Не следует допускать заметного разогревания смеси во избежание образования других окислов азота. Поэтому рекомендуется охлаждать реакционную склянку холодной водой. Сначала в склянке появляются бурые пары двуокиси азота, образующейся при окислении NO кислородом воздуха.

* Обогревание горла колбы препятствует конденсации воды, капли которой, падая в сильно разогретую колбу, могут вызвать ее растрескивание.

Для очистки от высших окислов азота и брызг HNO_3 окись азота пропускают через промывную склянку с 5%-ным раствором NaOH и собирают над водой. При необходимости газ сушат, пропуская через трубку с твердым KOH.

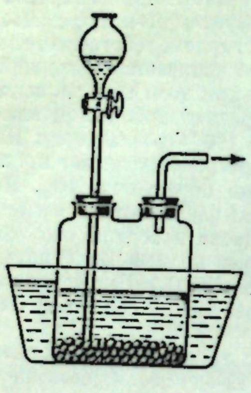


Рис. 3. Прибор для получения окиси азота.

2. Окись азота можно получить при нагревании смеси нитрита, нитрата и окиси хрома:

$$3KNO_2+KNO_3+Cr_2O_3=2K_2CrO_4+4NO$$

Смешивают 64 г KNO_2, 25 г KNO_3, 76 г Cr_2O_3, 120 г Fe_2O_3 (Fe_2O_3 добавляют для устранения вспенивания и разбрызгивания) с небольшим количеством воды до образования плотной пасты, прессуют ее в таблетки диаметром 25 мм и сушат *. При нагревании в пробирке из тугоплавкого стекла 10 г таких таблеток получается 860—870 мл газа, содержащего 99,78% NO.

3. Очень равномерная струя окиси азота получается при приливании из капельной воронки 40%-ного раствора $NaNO_2$ к 30%-ному раствору $FeCl_2$ (или к 20%-ному раствору $FeSO_4$), смешанному с равным объемом соляной кислоты (пл. 1,19):

$$FeCl_2+NaNO_2+2HCl=FeCl_3+NaCl+NO+H_2O$$

Выделяющуюся окись азота очищают, пропуская ее через 10%-ный раствор NaOH. Реакцию удобно проводить в приборе, описанном в п. 1 (охлаждение двугорлой склянки в этом случае не требуется).

АЛЮМИНИЙ АЗОТНОКИСЛЫЙ (АЛЮМИНИЙ НИТРАТ)

Aluminium nitricum Aluminium nitrate Aluminiumnitrat

$Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ Мол. в. 375,13

Свойства

Кристаллы ромбической или моноклинной системы, хорошо растворимые в воде (43,0% безводной соли при 20 °C) и этиловом спирте. Во влажном воздухе кристаллы расплываются. При 70 °C $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ плавится и переходит в $Al(NO_3)_3\cdot 6H_2O$, при 150 °C начинается разложение с выделением NO_2, при 400 °C в оставшейся массе содержится всего 2% азота от количества его, содержащегося в исходной соли.

При нагревании $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$ до 150—180 °C в присутствии паров воды образуется основная соль $[Al(NO_3)(OH)_2]\cdot 5H_2O$, которая при 350 °C переходит в $Al_2O_3\cdot 3H_2O$, а при 500—550 °C в Al_2O_3.

Приготовление

1. Препарат получают действием азотной кислоты на гидроокись алюминия:

$$Al(OH)_3+3HNO_3=Al(NO_3)_3+3H_2O$$

В фарфоровую чашку помещают 875 г влажной пасты $Al(OH)_3$ (приготовление см. в разд. «Алюминий гидроокись») и вносят небольшими порциями 370 мл HNO_3 (пл. 1,34), помешивая стеклянной палочкой. Образовавшийся

* Ray J. D., Ogg R. A. J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, № 23, p. 5993

мутный раствор упаривают на водяной бане до тех пор, пока плотность его не станет равной 1,52 (при 50 °C). Раствор охлаждают, при этом он полностью закристаллизовывается. Затем добавляют 500 мл воды, перемешивают до полного растворения кристаллов и фильтруют. Раствор снова упаривают на водяной бане до плотности 1,52 (при 50 °C) и охлаждают. При медленном охлаждении образуются крупные кристаллы, которые отделяют на воронке Бюхнера (без фильтра) и промывают 2 раза небольшими порциями воды (10—15 мл). Маточный раствор кристаллизуют, как описано выше.

Обе фракции кристаллов выдерживают в течение суток в эксикаторе над твердым NaOH и затем переносят в банки с притертыми пробками.

Выход ~450 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Можно получать $Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$, сливая горячие растворы 130 г $Al_2(SO_4)_3\cdot 18H_2O$ в 600 мл воды и 140 г $Ba(NO_3)_2$ в 600 мл воды. Осадок $BaSO_4$ отфильтровывают и фильтрат в отдельных пробах проверяют на отсутствие ионов SO_4^{2-} (раствором $BaCl_2$) и ионов Ba^{2+} (разб. H_2SO_4). При наличии в растворе этих ионов добавляют по каплям растворы $Ba(NO_3)_2$ или $Al_2(SO_4)_3$ соответственно. После отфильтровывания осадка $BaSO_4$ фильтрат упаривают, как указано в п. 1. Препарат получается квалификации не выше ч.

АЛЮМИНИЙ БРОМИСТЫЙ (АЛЮМИНИЙ БРОМИД)

Aluminium bromatum Aluminium bromide Aluminiumbromid

$AlBr_3$ Мол. в. 266,69

$AlBr_3\cdot 6H_2O$ Мол. в. 374,88

Свойства

Безводный реактив — бесцветные блестящие кристаллы моноклинной системы в виде листочков. Пл. 3,01 г/см³. При 97 °C реактив плавится в прозрачную (как вода) подвижную жидкость, кипящую при 260—270 °C. Растворим в сероуглероде и ацетоне. При взаимодействии бромида алюминия с водой происходит чрезвычайно бурная реакция, сопровождающаяся выделением большого количества тепла и разбрызгиванием реакционной массы. Дымит на воздухе.

Кристаллогидрат $AlBr_3\cdot 6H_2O$ — бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. При нагревании реактив разлагается на Al_2O_3, HBr и H_2O.

Приготовление безводного $AlBr_3$

Работу следует проводить под тягой в защитных очках и резиновых перчатках.

В совершенно сухую круглодонную колбу емкостью 1,5 л вносят 100 г алюминия в виде стружки или гранул. Колбу закрывают пробкой, через которую проходят газоотводная трубка, заканчивающаяся хлоркальциевой трубкой, и капельная воронка, оттянутая на конце в капилляр.

В капельную воронку помещают 250 мл (800 г) брома (ч.) и медленно приливают его по каплям в колбу. Первые капли брома вызывают сильное местное разогревание. Когда в колбе образуется слой бромистого алюминия, приливание брома можно ускорить, следя за тем, чтобы слой $AlBr_3$ оставался жидким (в противном случае колбу осторожно подогревают). Небольшое количество алюминия остается непрореагировавшим; избыток алюминия необходим для связывания всего брома.

Полученный $AlBr_3$ перегоняют из сухой короткогорлой реторты * в

* Вместо реторты можно использовать колбу Вюрца с широкой боковой трубкой. Во избежание забивки твердой солью боковую трубку следует обогревать (электроспиралью или, в крайнем случае, газовой горелкой).

приемник, защищенный от влаги хлоркальциевой трубкой. Первую, окрашенную фракцию отбрасывают и добавляют ее к алюминиевой стружке при повторении синтеза. Следующую фракцию дистиллята, перегоняющуюся при 260—270 °C, собирают непосредственно в банку, предназначенную для хранения $AlBr_3$, где препарат застывает в кристаллы. Банку закрывают пробкой и заливают парафином.

Выход 715 г (80% по брому).

Приготовление кристаллогидрата

Работу следует проводить под тягой.

В колбу емкостью 5 л вносят 30 г алюминия в виде стружки или гранул и 3 л теплой (35—40 °C) воды, затем осторожно из капельной воронки прибавляют 240 г (78 мл) брома (ч.). После того как реакция закончится (жидкость обесцветится), содержимое колбы фильтруют, фильтрат упаривают до сиропообразного состояния и оставляют для кристаллизации на несколько дней в эксикаторе над концентрированной H_2SO_4 или прокаленным $CaCl_2$.

Розовато-коричневатые кристаллы (окрашены в результате частичного разложения соли) отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на пористой глиняной тарелке.

Выход ~170 г (~45% по брому).

АЛЮМИНИЙ ГИДРООКИСЬ

Aluminium hydroxydatum, Alumina hydrata, Argilla pura	Aluminium hydroxide	Aluminiumhydroxid, Tonerdehydrat

$Al(OH)_3$ Мол. в. 78,00

Свойства

Белый кристаллический порошок, пл. 2,423 г/см³. Почти совершенно нерастворим в воде [при 20 °C насыщенный раствор содержит $1,5 \cdot 10^{-4}$% $Al(OH)_3$), $ПР = 1 \cdot 10^{-32}$ *]. Свежеосажденная гидроокись алюминия, долго находившаяся под водой, теряет способность растворяться в щелочах и кислотах. Подобное изменение наблюдается и после высушивания реактива при температуре выше 130 °C. Гидроокись алюминия имеет амфотерный характер и может вести себя как очень слабая кислота $HAlO_2$ с константой диссоциации $4,1 \cdot 10^{-13}$ при 25 °C.

Приготовление

1. Препарат реактивной чистоты можно получить из технического сернокислого алюминия:

$$Al_2(SO_4)_3 + 8NaOH = 2Na[Al(OH)_4] + 3Na_2SO_4$$

$$2Na[Al(OH)_4] + (NH_4)_2CO_3 = 2Al(OH)_3\downarrow + Na_2CO_3 + 2NH_3 + 2H_2O$$

Растворяют 100 г $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ в 150 мл дистиллированной воды и фильтруют. Затем раствор нагревают до 75—80 °C и приливают тонкой струей при перемешивании в горячий раствор 63 г NaOH в 150 мл воды. Полученный раствор выдерживают при 70—80 °C в течение 20—30 мин и фильтруют через двойной складчатый фильтр, добиваясь полной прозрачности фильтрата. Оставшийся на фильтре осадок промывают 30—50 мл горячей воды, присоединяя промывную воду к фильтрату.

Фильтрат нагревают до 80—85 °C и добавляют к нему отфильтрованный раствор 32—35 г $(NH_4)_2CO_3$ (ч.) в 120 мл дистиллированной воды, предварительно насыщенный (в течение 1 ч) двуокисью углерода. Следует добиваться более полного осаждения $Al(OH)_3$, для чего раствор $(NH_4)_2CO_3$ надо добавлять вначале быстро, тонкой струей, при постоянном перемешивании, а под конец — небольшими порциями. Избытка осадителя следует избегать. Затем смесь нагревают еще 20 мин при 80—85 °C, дают отстояться в течение 1 ч, после чего раствор сливают. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 3 раза (декантацией), снова отсасывают и промывают на фильтре 8—10 раз горячей дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на SO_4^{2-} (проба с $BaCl_2$).

Выход ~18 г (~90%). Препарат получают в виде пасты. Если же требуется приготовить сухую гидроокись алюминия, то пасту высушивают при температуре не выше 110 °C.

2. Гидроокись алюминия можно получить также действием щелочи на металлический алюминий:

$$2Al + 2NaOH + 6H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$$

$$Na[Al(OH)_4] + HNO_3 = Al(OH)_3\downarrow + NaNO_3 + H_2O$$

В фарфоровом стакане емкостью 2 л готовят раствор 65 г NaOH (ч.) в 500 мл воды и к нему постепенно, небольшими порциями, добавляют 50 г стружек металлического алюминия. При этом жидкость сильно разогревается и бурно вскипает вследствие выделения водорода (*операцию следует проводить под тягой, вдали от огня, в защитных очках*).

По окончании реакции жидкость фильтруют, фильтрат разбавляют водой до 2 л и при перемешивании постепенно добавляют HNO_3 (пл. 1,18—1,19) до нейтральной реакции (проба с метиловым красным). Расход кислоты составляет около 275 мл. Выпавший осадок $Al(OH)_3$ отсасывают на воронке Бюхнера и промывают, как указано в п. 1.

АЛЮМИНИЙ ОКИСЬ (ГЛИНОЗЕМ)

Aluminium oxydatum	Alumina Aluminium oxide	Aluminiumoxid Tonerde

Al_2O_3 Мол. в. 101,96

Свойства

Белый порошок, пл. 3,5—4,1 г/см³ (в зависимости от кристаллической формы). Т. пл. 2050, т. кип. 2980 °C. Жадно поглощает воду: влажный воздух, пропущенный через трубку с Al_2O_3 при 20 °C, содержит лишь 0,003 мг/л H_2O.

Растворимость окиси алюминия в кислотах зависит от температуры, при которой она получалась. Сильно прокаленный препарат практически не растворяется в неорганических кислотах и может быть переведен в раствор только сплавлением в тонкоизмельченном состоянии с KOH или $KHSO_4$.

Приготовление

1. Окись алюминия можно получить разложением алюмоаммонийных квасцов при высокой температуре *:

$$2NH_4Al(SO_4)_2 = Al_2O_3 + 2NH_3\uparrow + 4SO_3\uparrow + H_2O\uparrow$$

---

* Для другой разновидности гидроокиси алюминия [$HAlO_2$ или AlO (OH)] дается $ПР = [H^+] [AlO_2^-] = 1,6 \cdot 10^{-13}$.

* Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г. Брауера. Пер. с нем. М., Издатинлит, 1956, 895 с. См. с. 389.

Алюмоаммонийные квасцы (ч. д. а.) нагревают в фарфоровой чашке при 100—200 °C для удаления кристаллизационной воды до образования рыхлой пористой массы. Эту массу растирают, переносят в тигель и прокаливают сначала при 800 °C, затем 4 ч при 1250—1300 °C. Еще лучше вести прокаливание в трубчатой печи с электрообогревом.

Выход 10% от массы взятых квасцов. При соблюдении всех указанных условий можно получить препарат, соответствующий реактиву квалификации ч. д. а.

Если прокаливание проводить при 1000 °C, то препарат получается менее чистым, он может содержать до 2,0—2,5% иона SO_4^{2-}.

2. Al_2O_3 можно получить так же прокаливанием реактива $Al(OH)_3$ при 850—900 °C в течение 3 ч.

3. При прокаливании $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в атмосфере водяного пара при 825 °C получается высокодисперсная γ-модификация Al_2O_3 (гексагональной системы), переходящая при 1000 °C в α-Al_2O_3 (кубической системы) *.

АЛЮМИНИЙ СЕРНИСТЫЙ (АЛЮМИНИЙ СУЛЬФИД)

Aluminium sulfuratum	Aluminium sulfide	Aluminiumsulfid

Al_2S_3 Мол. в. 150,15

Свойства

Желто-серая масса с запахом сероводорода, пл. 2,02 г/см³. Препарат, очищенный возгонкой, представляет собой белые иглы с т. пл. 1100 °C. При действии горячей воды происходит бурное выделение сероводорода, так как водой Al_2S_3 практически полностью разлагается на $Al(OH)_3$ и H_2S.

Приготовление

1. *Работу следует проводить в очках и перчатках. Осторожно!*

Смесь 1 вес. ч. крупного порошка алюминия и 2 вес. ч. «серного цвета» помещают в тигель достаточной емкости и зажигают при помощи магниевой ленты. Когда начнется бурная реакция, сопровождающаяся выделением тепла, тигель закрывают крышкой и оставляют на несколько минут. Еще расплавленную массу выливают на железный лист, по охлаждении дробят на куски и помещают в плотно закрывающиеся банки.

Препарат содержит примесь Al и S; он пригоден для большинства целей, например для получения H_2S или в качестве сульфидирующего реактива.

2. Крупные алюминиевые стружки нагревают (*под тягой*) в токе чистого H_2S сначала 5 ч при 600—630 °C, затем 12 ч при 1000 °C, после чего охлаждают в атмосфере H_2S. Препарат содержит 90—97% Al_2S_3, остальное — Al и Al_2O_3 **.

АЛЮМИНИЙ СЕРНОКИСЛЫЙ (АЛЮМИНИЙ СУЛЬФАТ)

Aluminium sulfuricum	Aluminium sulfate	Aluminiumsulfat

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ Мол. в. 666,42

Свойства

Белые кристаллы гексагональной системы в виде чешуек или игл, пл. 1,69 г/см³. Хорошо растворимы в воде, очень мало — в этиловом спирте.

* Исматов Х. Р., Абдуллаев А. Б. ЖПХ, 1970, т. 43, № 3, с. 668.

** Руководство по препаративной химии. Под ред. Г. Брауера. Пер. с нем. М., Издатинлит, 1956, 895 с. См. с. 389.

При нагревании препарат сильно вспучивается и превращается в губчатую массу. При температуре красного каления разлагается с образованием SO_3 и Al_2O_3.

Приготовление

1. Препарат можно получить взаимодействием гидроокиси алюминия с серной кислотой:

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 + 12H_2O = Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$$

Постепенно прибавляют 100 г сухой гидроокиси алюминия к раствору 103 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) в 140 мл воды. Реакция протекает с сильным разогреванием. После окончания реакции и охлаждения образуется белая пористая масса.

Выход ~425 г.

2. Для приготовления препарата в виде хорошо образованных кристаллов к кипящему раствору 36 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) в 340 мл воды добавляют сухую гидроокись алюминия до полного связывания H_2SO_4 (при добавлении к 3 мл пробы реакционного раствора 0,5 мл 1 н. раствора $Na_2S_2O_3$ жидкость в течение 2 мин должна оставаться прозрачной). Затем раствор фильтруют, фильтрат упаривают до пл. 1,38 и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера.

АЛЮМИНИЙ ХЛОРИСТЫЙ (АЛЮМИНИЙ ХЛОРИД)

Aluminium chloratum	Aluminium chloride	Aluminiumchlorid

$AlCl_3$ Мол. в. 133,34

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ Мол. в. 241,43

Свойства

Безводный реактив представляет собой бесцветные прозрачные пластинчатые кристаллы гексагональной системы. Пл. 2,44 г/см³. Реактив растворим в воде (с образованием $AlCl_3 \cdot 6H_2O$), этиловом спирте и диэтиловом эфире с выделением значительного количества тепла. Т. пл. 192,6 °C при 2,5 бар. При атмосферном давлении возгоняется, не плавясь, при 179,7 °C. При кристаллизации расплавленного $AlCl_3$ наблюдается необыкновенно резкое уменьшение объема (почти вдвое) и падение электропроводности почти до нуля. На воздухе поглощает влагу, частично гидролизуясь и выделяя HCl.

Кристаллогидрат хлористого алюминия — белый кристаллический сильно гигроскопичный порошок, пл. 2,398—2,440 г/см³. Хорошо растворим в воде. При нагревании разлагается с выделением H_2O и HCl.

Приготовление безводного $AlCl_3$

1. Препарат с содержанием $AlCl_3$ выше 99% можно получить из алюминия и хлора *.

Работу следует проводить под тягой.

В трехгорлую круглодонную колбу *1* (рис. 4) из термостойкого стекла помещают слой стеклянной ваты высотой 2—3 см, остальную часть колбы заполняют алюминиевыми стружками (вместо алюминия можно применять его сплавы, например дюраль). Колбу нагревают до 100—200 °C и пускают ток сухого хлора через газоподводящую фарфоровую трубку. Реакция сопровождается сильным раскаливанием алюминия. Возгоняющийся $AlCl_3$ поступает через насадку *5* в колбу-приемник *2*, на отвод которого надевают

* Коршак В. В., Лебедев Н. Н., Федосеев С. Д. ЖОХ, 1947, т. 17, № 3, с. 581.

хлоркальциевую трубку. Во избежание закупорки насадку обогревают до 200 °С и теплоизолируют асбестом. Кроме того, время от времени насадку прочищают при помощи стеклянной палочки *4*. Несмотря на эти предосторожности, насадка может забиться возгоном $AlCl_3$ и в приборе может возникнуть повышенное давление. Поэтому необходимо на линии подвода хлора установить гидравлический затвор.

Иногда в результате сильного разогревания реакционной смеси колба лопается; однако установка может работать даже при небольшой трещине в колбе. Пробки реактора делают из асбестового волокна.

Препарат получается в виде светло-желтой массы, содержащей 99,3% $AlCl_3$. Готовый препарат тотчас же переносят в сухую горячую банку и плотно закрывают резиновой пробкой. Еще лучше хранить $AlCl_3$ в запаянных ампулах.

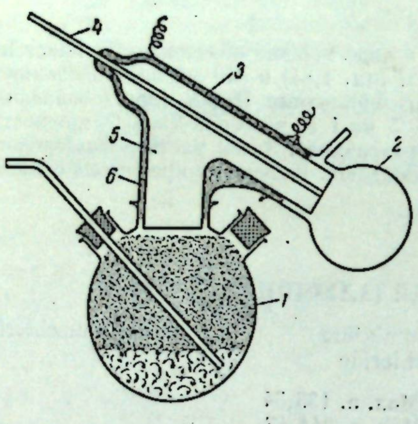


Рис. 4. Прибор для получения безводного хлористого алюминия из алюминия и хлора:

1 — трехгорлая колба; *2* — приемник; *3* — электронагревательная обмотка; *4* — стеклянная палочка; *5* — насадка; *6* — теплоизоляция из асбеста.

2. Иногда бывает необходимо очистить технический $AlCl_3$ от примеси $FeCl_3$. Надежным методом * очистки является нагревание продукта с металлическим алюминием в запаянной трубке при 200 °С с последующей возгонкой препарата. При этом $FeCl_3$ восстанавливается до Fe

$$FeCl_3 + Al = AlCl_3 + Fe$$

Работу следует вести осторожно, применяя защитный экран из органического стекла, так как запаянные трубки могут разорваться. Препарат упаковывают и хранят, как указано в п. 1. Недостатком метода является также его длительность.

Приготовление кристаллогидрата $AlCl_3 \cdot 6H_2O$

1. Препарат можно получить действием соляной кислоты на $Al(OH)_3$:

$$Al(OH)_3 + 3HCl + 3H_2O = AlCl_3 \cdot 6H_2O$$

К раствору 750 мл соляной кислоты (пл. 1,19) в 200 мл воды, нагретому в фарфоровой чашке до 70 °С, добавляют при размешивании 260 г сухой гидроокиси алюминия и постепенно повышают температуру до 110—115 °С. При этом протекает бурная реакция и большая часть гидроокиси алюминия растворяется. Нагревание при этой температуре продолжают до тех пор, пока раствор не будет показывать нейтральную реакцию на конго красный. К полученному раствору добавляют 400 мл воды, дают отстояться, фильтруют и фильтрат упаривают на водяной или масляной бане до образования кристаллической кашицы. По охлаждении кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 2—3 раза небольшими порциями холодной воды.

Выход ~600 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. или ч. д. а.

2. В лабораторных условиях перекристаллизацией удается получить препарат даже квалификации ос. ч. **.

---

* Крягова А. И., ЖОХ, 1939, т. 9, с. 1755; Об очистке $AlCl_3$ электролизом см. Котов В. П., Константинов М. М., Казарновский И. А. ЖФХ, 1933, т. 4, № 5, с. 745.

** Наумова Т. Н., Быкова И. Г., Бученкова Т. С., ЖПХ, 1969, т. 42, № 10, 2161.

Растворяют 55 г $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (ч. д. а.) в 45—50 мл воды. Раствор упаривают при 90—100 °С и охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают через лавсановую ткань, предварительно промытую соляной кислотой (ос. ч.), несколько раз промывают соляной кислотой (ос. ч.) при отсасывании на воронке Бюхнера (разряжение 70—80 мм рт. ст.) и сушат при 70—80 °С.

Содержание примесей Mg, Ca, Fe, Cu, Na, K, Ni, Cr, Pb, Mn в полученном препарате составляет порядка 10^{-5}% и меньше. Столь высокая очистка достигается не способом выделения кристаллов $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, а промывкой соляной кислотой (ос. ч.).

АММИАК

Ammonia Ammoniak Ammoniak

NH_3 Мол. в. 17,03

Свойства

Бесцветный газ с сильным характерным запахом (в совершенно чистом виде обладает острым запахом, мало похожим на обычный запах аммиака). При нормальных условиях 1 л аммиака весит 0,7708 г. Плотность по воздуху 0,5962. Т. пл. —77,8, т. кип. —33,4 °С. При комнатной температуре аммиак может быть переведен в жидкое состояние при давлении 6—7 бар. Пл. жидкого аммиака при 0 °С равна 0,638 г/см³.

В атмосфере кислорода аммиак горит зеленоватым пламенем, образуя азот и воду. Смесь 4 объемов NH_3 и 3 объемов O_2 сильно взрывается при зажигании. Аммиак очень хорошо растворяется в воде с большим выделением тепла, хорошо растворяется в этиловом спирте и других спиртах.

Водный раствор аммиака (водный аммиак, гидрат окиси аммония, гидроокись аммония, нашатырный спирт) представляет собой бесцветную жидкость легче воды с характерным запахом аммиака. Имеет сильнощелочную реакцию. Константа диссоциации NH_4OH $1{,}76 \cdot 10^{-5}$ при 25 °С. При нагревании до кипения весь аммиак выделяется из раствора в виде газа.

Раствор NH_3 ведет себя во многих отношениях, как раствор гидрата окиси аммония NH_4OH, но попытки получить это соединение в чистом виде при обычной температуре не увенчались успехом. Однако исследование кривой плавкости системы NH_3 — H_2O указало на существование при низких температурах соединений $2NH_3 \cdot H_2O$ [или $(NH_4)_2O$] — окиси аммония с т. пл. —78,9 °С и $NH_3 \cdot H_2O$ (или NH_4OH) — гидроокиси аммония с т. пл. —79 °С, кристаллизующихся в бесцветных кристаллах.

Работы последних лет показали, что NH_3 в воде находится не в виде NH_4OH, а в виде гидрата $NH_3 \cdot H_2O$ *.

Приготовление газообразного аммиака

1. Газообразный NH_3 удобнее всего получать из технического концентрированного водного аммиака путем медленного нагревания. При этом получается ровная и сильная струя газа.

Аппарат ** для получения большого количества NH_3 изображен на рис. 5. Железный резервуар *2* делают из куска трубы (высота 11 см и диаметр 9 см), к которой приваривают дно и верхнюю крышку с тремя горловинами. В горловины вставляют термометр *3*, доходящий почти до дна резервуара, обратный

---

* Астахова Е. К., Астахов К. В. ЖФХ, 1962, т. 36, № 11, с. 2570.

** Попов М. А. ЖПХ, 1938, т. 11, с. 1238.

холодильник 4 и стеклянную трубку 6, служащую для наблюдения за скоростью подачи водного аммиака из бутыли (на рисунке не показана). Скорость подачи водного аммиака регулируют винтовым зажимом 5. Сбоку аппарат должен иметь водомерное стекло 7, а внизу отвод, снабженный зажимом 1.

Резервуар наполовину заполняют водой и нагревают до 98 °C. Открывая зажим 5, прибавляют по каплям водный аммиак так, чтобы NH_3 выделялся из аппарата с требуемой скоростью. Зажим 1 при этом приоткрывают настолько, чтобы уровень жидкости в резервуаре оставался постоянным. Выделяющийся аммиак пропускают через склянку Тищенко с дистиллированной водой и затем осушают в колонке с твердым KOH.

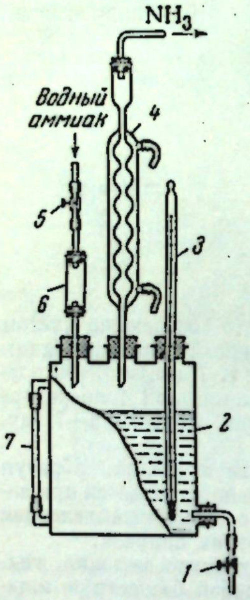


Рис. 5. Аппарат Попова для получения аммиака:

1 — отводная трубка с зажимом; 2 — железный резервуар; 3 — термометр; 4 — обратный холодильник; 5 — винтовой зажим; 6 — стеклянная трубка для наблюдения за подачей водного аммиака; 7 — водомерное стекло.

Отрегулированный прибор может работать часами, причем в вытекающей жидкости остается не более 2% NH_3. Для обеспечения равномерной работы аппарата полезно покрыть резервуар слоем асбеста.

2. Если нужно получить NH_3 без примеси пиридиновых оснований *, то к исходному водному аммиаку прибавляют 1% $KMnO_4$ и полученную мутную жидкость, не отфильтровывая осадка, используют для получения NH_3 по п. 1.

3. Смешивают в колбе 5 вес. ч. измельченного NH_4Cl с 7 вес. ч. технической свежегашеной извести. К смеси добавляют 10 вес. ч. воды и хорошо перемешивают. При нагревании колбы на песчаной бане получается равномерная струя газа, который пропускают через склянку Тищенко с небольшим количеством воды и осушают твердым KOH. Вместо NH_4Cl можно использовать $(NH_4)_2SO_4$, а вместо $Ca(OH)_2$ — KOH или NaOH.

4. Очистить аммиак от кислорода можно по способу, описанному в разд. «Азот», п. 1 и 2.

Приготовление водного аммиака

1. Газообразный аммиак пропускают через дистиллированную воду, охлаждаемую льдом. Так как аммиак очень хорошо растворим в воде, то раствор может засосаться в газоподводящую трубку. Поэтому поглощение целесообразно вести в склянке Тищенко и отсоединить газоподводящую трубку, как только будет прекращена подача аммиака.

Если для приготовления газообразного NH_3 в качестве исходного продукта использовался технический сернокислый аммоний, то полученный водный аммиак иногда содержит пиридин.

2. Для приготовления водного раствора аммиака, не содержащего CO_2, в плоскодонную колбу емкостью 1 л, снабженную холодильником, наливают 500 мл NH_4OH (пл. 0,91), добавляют около 10 г свежегашеной извести, закрывают холодильник трубкой с натронной известью и оставляют смесь на сутки, часто помешивая.

Отдельно готовят 300—400 мл воды, не содержащей CO_2, для чего свежепрокипяченную дистиллированную воду охлаждают продуванием воз-

* Примесь пиридиновых оснований может содержаться в аммиаке, полученном из коксового газа.

духа, очищенного от CO_2. Для освобождения от CO_2 воздух предварительно пропускают через концентрированный раствор KOH и натронную известь.

Далее колбу с NH_4OH укрепляют на водяной бане так, чтобы холодильник был направлен косо вверх, и соединяют верхний конец холодильника с приемником-колбой, содержащей 300—400 мл воды, свободной от CO_2. При нагревании на водяной бане аммиак переходит в приемник и здесь полностью поглощается водой.

3. Небольшие количества водного раствора NH_3 высшей чистоты можно получить методом изотермической перегонки *. На дно эксикатора помещают несколько кусочков KOH или NaOH и приливают 500 мл NH_4OH (пл. 0,88), а на фарфоровой сетке устанавливают большую платиновую или полиэтиленовую чашку с 250 мл бидистиллированной воды. Эксикатор закрывают крышкой и оставляют на 4—5 суток. В чашке получается водный аммиак пл. 0,94 (~14,5% NH_3).

АММОНИЙ АЗОТИСТОКИСЛЫЙ (АММОНИЙ НИТРИТ)

Ammonium nitrosum	Ammonium nitrite	Ammoniumnitrit Salpetrigsaures Ammonium

NH_4NO_2 Мол. в. 64,04

Свойства

Мелкие светло-желтые кристаллы в форме призм. Пл. 1,69 г/см³. При хранении, особенно в теплом месте, соль постепенно разлагается на азот и воду:

$$NH_4NO_2 = N_2\uparrow + 2H_2O$$

поэтому NH_4NO_2 нельзя хранить в плотно закрытых сосудах.

Концентрированный водный раствор реактива разлагается значительно быстрее сухой соли, особенно при температуре выше 33 °C. Сухая соль при нагревании на водяной бане несколько мгновений остается без изменений, затем при 60—70 °C взрывается с большой силой. Взрыв происходит также при ударе или растирании кристаллов NH_4NO_2. Реактив хорошо растворим в воде, метиловом и этиловом спиртах; мало растворим в диэтиловом эфире.

Приготовление

Для приготовления водного раствора NH_4NO_2 смешивают теплые (40—45 °C) растворы 70,5 г NH_4ClO_4 в 200 мл воды и 57 г KNO_2 в 100 мл воды:

$$NH_4ClO_4 + KNO_2 = KClO_4\downarrow + NH_4NO_2$$

Смесь быстро охлаждают холодной водой и оставляют на сутки. Затем жидкость сливают с осадка $KClO_4$. Концентрация полученного раствора ~2 M (~12%). Хранят его в темном и холодном месте.

АММОНИЙ АЗОТНОКИСЛЫЙ (АММОНИЙ НИТРАТ)

Ammonium nitricum	Ammonium nitrate	Ammoniumnitrat, Salpetersaures Ammonium

NH_4NO_3 Мол. в. 80,04

Свойства

Бесцветные прозрачные кристаллы в форме шестигранных призм. Пл. 1,725 г/см³, т. пл. 169,6 °C. При осторожном нагревании выше 190 °C соль разлагается на воду и закись азота (быстрое нагревание может привести

* Коренман И. К. Количественный микрохимический анализ. М., Госхимиздат, 1949. 320 с. См. с. 18.

3 Заказ 812

к взрыву). Имеются данные, что совершенно чистый NH_4NO_3 разлагается при 245 °C; примесь NH_4Cl понижает эту температуру, а примеси NH_4F или NH_4Br — повышают.

Соль хорошо растворяется в воде с поглощением большого количества тепла (при смешивании 1 вес. ч. соли с 1 вес. ч. воды при 15 °C температура смеси падает до −10 °C), растворима в этиловом спирте (4% при 20 °C). Препарат гигроскопичен и его следует хранить в банках с притертыми пробками.

Приготовление

1. Препарат можно получить нейтрализацией азотной кислоты водным аммиаком:

$$HNO_3 + NH_4OH = NH_4NO_3 + H_2O$$

К раствору 45 мл азотной кислоты (х. ч. или ч. д. а., пл. 1,40) в 60 мл воды постепенно добавляют водный аммиак (ч., пл. 0,91) до ясно ощутимого запаха аммиака (около 58 мл). Затем раствор нагревают и фильтруют. Фильтрат упаривают на водяной бане до образования тонкой пленки кристаллов и охлаждают льдом. Выпавшие кристаллы помещают на воронку и дают стечь маточному раствору. Препарат сушат при 40—50 °C.

Выход ~30 г (~60%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. или х. ч.

Упариванием и кристаллизацией маточного раствора можно получить еще некоторое количество препарата.

2. Азотнокислый аммоний реактивной квалификации можно получить очисткой технического продукта. Растворяют 200 г продукта в 100 мл воды при 80—90 °C, добавляют 10 г углекислого бария и нагревают смесь почти до кипения в течение 2 ч до полного осаждения сульфатов и железа. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр. Дальнейшие операции проводят, как указано в п. 1.

АММОНИЙ БРОМИСТЫЙ (АММОНИЙ БРОМИД)

Ammonium bromatum | Ammonium bromide | Ammoniumbromid

HN_4Br Мол. в. 97,95

Свойства

Бесцветные кристаллы в форме призм. Пл. 2,40 г/см³. Препарат устойчив на свету и на воздухе лишь в чистом состоянии. При нагревании разлагается. Хорошо растворим в воде, мало растворим в этиловом спирте.

Приготовление

Препарат реактивной чистоты можно получить из аммиака и брома:

$$8NH_4OH + 3Br_2 = 6NH_4Br + N_2\uparrow + 8H_2O$$

В круглодонную колбу *1* (рис. 6) емкостью 2 л, помещенную в бак с холодной водой и снабженную капельной воронкой *2* и отводной трубкой *3*, наливают 570—580 мл 20%-ного NH_4OH (ч.). Трубку *3* соединяют с промывной склянкой *4*, наполненной водой, и из капельной воронки начинают медленно прикапывать (*под тягой*) бром (350 г). Попадание в раствор каждой капли брома сопровождается шипением, причем колба наполняется туманом бромистого аммония, часть которого вместе с аммиаком увлекается выделяющимся азотом в промывную склянку.

По окончании приливания брома жидкость должна иметь сильнощелочную реакцию, в противном случае добавляют еще NH_4OH. Избыток брома недопустим, так как при этом образуется *взрывчатый бромистый азот*. Содержимое промывной склянки переливают в реакционную колбу и оставляют раствор на 2—3 суток. Если при этом образуются кристаллы, то их растворяют, прибавляя немного воды. Надо следить за тем, чтобы жидкость была прозрачна и содержала избыточный аммиак (должен ощущаться запах аммиака). Реакционный раствор выдерживают для того, чтобы полностью разложился образующийся в некотором количестве комплекс* брома с бромистым аммонием. Реакцию считают законченной, когда проба раствора при подкислении H_2SO_4 перестанет окрашиваться в желтый цвет. Раствор фильтруют, упаривают на водяной бане до тех пор, пока над слоем выпавших кристаллов останется лишь немного жидкости, и охлаждают. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера.

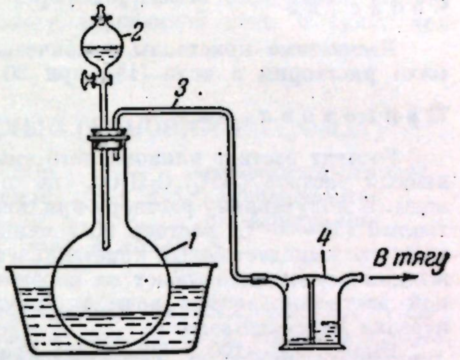


Рис. 6. Прибор для получения бромистого аммония:

1 — реакционная колба; *2* — капельная воронка; *3* — газоотводная трубка; *4* — промывная склянка.

АММОНИЙ ВИННОКИСЛЫЙ (АММОНИЙ ТАРТРАТ)

Ammonium tartaricum | Ammonium tartrate | Ammoniumtartrat

$(NH_4)_2C_4H_4O_6$ Мол. в. 184,15

Свойства

Белые кристаллы моноклинной системы, пл. 1,601 г/см³. Реактив растворим в воде (6,3 г в 100 г воды при 15 °C). На воздухе постепенно теряет NH_3, переходя в кислую соль $NH_4HC_4H_4O_6$. Водные растворы плесневеют при хранении.

Приготовление

Препарат достаточно высокой реактивной чистоты обычно удается получить взаимодействием винной кислоты с карбонатом аммония.

Растворяют 90 г винной кислоты $H_2C_4H_4O_6$ (ч.) в 100 мл воды при 50—60 °C и к раствору постепенно добавляют $(NH_4)_2CO_3$ (ч. д. а., около 115 г) до слабощелочной реакции на фенолфталеин. Раствор кипятят 20—30 мин, упаривают на водяной бане до появления кристаллической пленки, затем быстро фильтруют и фильтрат охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 40 °C.

Выход ~85 г (~80%).

* Этот комплекс разрушается аммиаком, но только медленно.

АММОНИЙ ВИННОКИСЛЫЙ КИСЛЫЙ (АММОНИЙ БИТАРТРАТ)

Ammonium bitartaricum	Ammonium bitartrate	Ammoniumbitartrat

$NH_4HC_4H_4O_6$ Мол. в. 167,12

Свойства

Бесцветные кристаллы ромбической системы, пл. 1,636 г/см³. Реактив мало растворим в воде (1% при 20 °C).

Приготовление

Готовят раствор виннокислого аммония, как указано выше. Отфильтрованный раствор $(NH_4)_2C_4H_4O_6$, не охлаждая, разбавляют 80 мл горячей воды. К полученному раствору приливают тонкой струей при перемешивании теплый (40—50 °C) раствор 90 г винной кислоты в 270 мл воды, при этом сразу же выпадает белый кристаллический осадок $NH_4HC_4H_4O_6$. После охлаждения осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 150 мл холодной дистиллированной воды и высушивают при комнатной температуре, изредка перемешивая.

Выход 150—160 г (75—80%) препарата реактивной чистоты.

АММОНИЙ ВОЛЬФРАМОВОКИСЛЫЙ (АММОНИЙ ПАРАВОЛЬФРАМАТ)

Ammonium wolframicum	Ammonium tungstate	Ammoniumparawolframat

$(NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6]\cdot H_2O$ * Мол. в. 1602,35

Свойства

Бесцветные кристаллы моноклинной системы в форме призм. Реактив растворим в воде. При нагревании до 60 °C разлагается с выделением аммиака.

Приготовление

Препарат можно получить по реакциям:

$$H_2WO_4+2NH_4OH=(NH_4)_2WO_4+2H_2O$$

$$6(NH_4)_2WO_4+7HCl=(NH_4)_5H_5[H_2(WO_4)_6]+7NH_4Cl$$

Работу следует проводить под тягой.

В фарфоровой чашке растворяют 60 г H_2WO_4 (техн.) (~75% WO_3) в 155 мл NH_4OH (пл. 0,91). Растворение ведут при перемешивании и нагревании до 60—70 °C. Полученный раствор фильтруют через складчатый фильтр и упаривают до плотности 1,18—1,20. Затем раствор переливают в фарфоровый стакан и при энергичном перемешивании осаждают паравольфрамат, приливая тонкой струей соляную кислоту (пл. 1,19) до слабощелочной реакции на лакмус (около 60 мл). После отстаивания (2—3 ч) раствор сливают, а кристаллы паравольфрамата отсасывают на воронке Бюхнера.

Полученный препарат очищают следующим образом. При перемешивании препарат вносят в нагретую до 75—80 °C смесь 10 г азотной кислоты (ч. д. а., пл. 1,40) и 80 г соляной кислоты (ч. д. а., пл. 1,19) и смесь

* По другим данным формула паравольфрамата $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}]\cdot nH_2O$.

нагревают еще 2—3 ч при частом перемешивании. Выпавший осадок H_2WO_4 тщательно промывают горячей водой (около 6 л) до удаления хлорид-ионов, отсасывают на воронке Бюхнера и растворяют в 130 мл NH_4OH (пл. 0,91) при нагревании до 50—60 °C. Раствор фильтруют, фильтрат упаривают до плотности 1,18—1,20 и осаждают паравольфрамат, добавляя соляную кислоту около 30 мл (х. ч., пл. 1,19) до слабощелочной реакции по лакмусовой бумажке. Через 10—12 ч кристаллы паравольфрамата отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 30 мл дистиллированной воды и сушат при 40 °C.

Выход ~40 г (~80%).

АММОНИЙ ДВУХРОМОВОКИСЛЫЙ (АММОНИЙ БИХРОМАТ)

Ammonium bichromicum	Ammonium bichromate	Ammoniumbichromat, Bichromsaures Ammonium

$(NH_4)_2Cr_2O_7$ Мол. в. 252,06

Свойства

Оранжево-красные кристаллы моноклинной системы, пл. 2,15 г/см³. Реактив хорошо растворим в воде (26,1% при 20 °C) и этиловом спирте. При 168 °C разлагается (реакция сопровождается появлением пламени), с выделением Cr_2O_3 в виде рыхлого порошка:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7=Cr_2O_3+N_2\uparrow+4H_2O\uparrow$$

Приготовление

Препарат получают взаимодействием хромового ангидрида с водным аммиаком:

$$2CrO_3+2NH_4OH=(NH_4)_2Cr_2O_7+H_2O$$

Растворяют 156 г CrO_3 в 200 мл воды при 45—50 °C, дают отстояться и осторожно сливают раствор с осадка. В стакан или фарфоровую чашку, охлаждаемую льдом, помещают 120 мл прозрачного раствора, охлаждают до 8—10 °C и затем добавляют небольшими порциями при непрерывном помешивании NH_4OH (около 60 мл, пл. 0,91) до нейтральной реакции на конго красный, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 15 °C.

Раствор охлаждают до 10 °C. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 10—15 мл ледяной воды и сушат при 50 °C.

Получают ~50 г препарата, обычно соответствующего квалификации ч. д. а. Маточный раствор после упаривания при 70 °C до образования пленки кристаллов и последующего охлаждения до 10 °C дает еще 30 г менее чистого препарата. Такой продукт можно перекристаллизовать. Для этого 30 г соли растворяют в 45 мл воды при 70—75 °C, фильтруют, фильтрат упаривают при 70 °C до образования кристаллической пленки и охлаждают до 10 °C. Выход ~12 г.

АММОНИЙ ИОДИСТЫЙ (АММОНИЙ ИОДИД)

Ammonium jodatum	Ammonium iodide	Ammoniumjodid

NH_4I Мол. в. 144,94

Свойства

Бесцветные, иногда слегка желтоватые чрезвычайно гигроскопичные кристаллы кубической системы. Пл. 2,514 г/см³. Очень хорошо растворим в воде (62,8% при 20 °C) и в этиловом спирте (20% при 20 °C). Водный раствор легко разлагается на свету, окрашиваясь выделяющимся иодом в желтый цвет.

Приготовление

1. Для получения иодистого аммония разработана методика, основанная на следующих реакциях:

$$3Fe+4I_2=Fe_3I_8$$

$$Fe_3I_8+4(NH_4)_2CO_3+4H_2O=8NH_4I+2Fe(OH)_3\downarrow+Fe(OH)_2\downarrow+4CO_2\uparrow$$

Железные стружки промывают бензолом и выдерживают 20—30 мин в 10%-ной H_2SO_4 для удаления ржавчины. Затем промывают водой, заливают 30%-ным раствором NaOH и оставляют на сутки для удаления жира. После тщательного промывания водой 40 г стружек помещают в фарфоровую чашку емкостью 0,5 л, добавляют 250 мл воды и постепенно порциями по 15 г (через 10—15 мин) вносят 120 г иода. Каждый раз после добавления иода смесь перемешивают, следя за тем, чтобы температура ее не поднималась выше 30—35 °С. Жидкость оставляют на несколько часов, изредка перемешивая. Получается около 270 мл раствора Fe_3I_8 (пл. 1,5).

Раствор сливают с непрореагировавших стружек в стакан, нагревают (*под тягой*) до 45—50 °С и затем добавляют к раствору при перемешивании 46 г растертого $(NH_4)_2CO_3$. Реакция считается законченной, когда при добавлении к отфильтрованной пробе жидкости водного аммиака не выпадает осадок; в противном случае добавляют еще немного $(NH_4)_2CO_3$. Дают смеси отстояться, после чего раствор осторожно фильтруют и промывают осадок 2—3 раза горячей дистиллированной водой.

К фильтрату добавляют NH_4OH до ясно ощутимого запаха аммиака, нагревают 10—15 мин при 80—85 °С, добавляют 3 г порошка активного угля, нагревают еще 1 ч и фильтруют. Фильтрат упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане при температуре не выше 80 °С, перемешивая палочкой и добавляя изредка немного NH_4OH; нужно следить за тем, чтобы раствор все время имел запах аммиака.

Когда содержимое чашки превратится в кристаллическую массу, над которой останется незначительный слой раствора, чашку охлаждают. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 5—8 мл этилового спирта для удаления следов свободного иода. Препарат переносят в эксикатор, защищенный от яркого света, и выдерживают при комнатной температуре над твердым KOH до побеления кристаллов. Иодистый аммоний хранят в темной банке с притертой пробкой, залитой парафином.

Выход ~65 г (~50% по иоду). По чистоте препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Из маточного раствора можно выделить при упаривании еще 20—30 г менее чистого препарата.

2. Препарат такой же чистоты можно получить значительно проще, если использовать в качестве сырья иодистоводородную кислоту:

$$HI+NH_4OH=NH_4I+H_2O$$

В фарфоровую чашку наливают 160 мл иодистоводородной кислоты (пл. 1,31) и добавляют при перемешивании 145 мл NH_4OH (ч., пл. 0,91). Полученный раствор фильтруют и фильтрат упаривают, как указано в п. 1. Выход 80 г. Первая фракция кристаллов NH_4I обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

АММОНИЙ МЕТАВАНАДИЕВОКИСЛЫЙ (АММОНИЙ МЕТАВАНАДАТ)

Ammonium vanadicum	Ammonium vanadate	Ammoniumvanadat meta

NH_4VO_3 Мол. в. 116,98

Свойства

Белые или светло-желтые кристаллы, пл. 2,32 г/см³. Реактив мало растворим в воде (0,65% при 18 °С и 6,3% при 70 °С) и этиловом спирте. Водные растворы NH_4VO_3 быстро желтеют вследствие образования поливанадатов типа $(NH_4)_3VO_4$ или $(NH_4)_6V_{10}O_{28}$. При нагревании в вакууме NH_4VO_3 начинает разлагаться уже при 135 °С (по другим данным — выше 50 °С). При нагревании (выше 210 °С) в инертной или восстановительной атмосфере образуются низшие окислы, в частности VO_2 и V_2O_3; при прокаливании на воздухе NH_4VO_3 переходит в пятиокись ванадия V_2O_5.

Приготовление

1. Препарат реактивной квалификации можно получить очисткой технического продукта, содержащего примеси солей щелочных металлов, алюминия, меди, хрома и др.

Растворяют 100 г NH_4VO_3 при нагревании до 60—70 °С в смеси 1500 мл воды и 60 мл водного аммиака (ч. д. а., пл. 0,91), добавляют 2 г активного угля, оставляют на 30 мин и затем фильтруют через складчатый фильтр. К фильтрату добавляют 150 г NH_4NO_3 (ч. д. а.). Выпавший осадок NH_4VO_3 отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 300 мл воды и небольшим количеством этилового спирта и сушат при температуре не выше 20—25 °С.

Выход ~70 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Препарат можно получить по методике*, основанной на следующих реакциях:

$$Na_2CO_3+V_2O_5=2NaVO_3+CO_2\uparrow$$

$$NaVO_3+NH_4Cl=NH_4VO_3+NaCl$$

В стакане емкостью 400 мл растворяют при нагревании 17,5 г Na_2CO_3 в 125 мл воды. При температуре кипения вносят небольшими порциями 25 г пятиокиси ванадия. Когда прекратится выделение CO_2, добавляют перманганат калия (сухой или в виде насыщенного раствора) до исчезновения синей окраски раствора. При этом происходит окисление V^{4+}, содержащегося в качестве примеси в пятиокиси ванадия.

Образовавшуюся суспензию фильтруют несколько раз через один и тот же фильтр до тех пор, пока фильтрат не станет прозрачным. Осадок на фильтре промывают водой до отрицательной реакции промывных вод на ванадат-ионы (проба фильтрата, подкисленная 6 н. серной кислотой, не должна давать желтого окрашивания с перекисью водорода).

Соединенные фильтраты (125—150 мл) нагревают до 60 °С и в горячий раствор вносят 75 г NH_4Cl в 125 мл воды. Через несколько часов выпавшие кристаллы NH_4VO_3 отсасывают на воронке Бюхнера, промывают малыми порциями воды (по 5 мл) до отрицательной реакции промывных вод на хлорид-ионы и сушат на воздухе.

Выход 26 г (80%).

АММОНИЙ МНОГОСЕРНИСТЫЙ (АММОНИЙ ПОЛИСУЛЬФИД)

Ammonium polysulfatum	Ammonium polysulfido	Ammoniumpolysulfid

$(NH_4)_2S_n$

Свойства

$(NH_4)_2S_n$ известен только в растворе. В зависимости от значения n (т. е. от содержания серы) раствор имеет цвет от желтого до красного. При длительном хранении на воздухе разлагается с выделением серы. При действии кислот выделяются H_2S и S. Окислительное действие реактива проявляется тем сильнее, чем выше содержание серы.

---

* В кн.: Неорганические синтезы. Пер. с англ., под ред. Д. И. Рябчикова. М., Издатинлит, 1952. т. III. См. с. 112.

Приготовление

Препарат, пригодный для обычных аналитических работ, можно получить обработкой водного аммиака сероводородом и серой:

$$2NH_4OH + H_2S = (NH_4)_2S + 2H_2O$$

$$(NH_4)_2S + (n-1)\,S = (NH_4)_2S_n$$

В колбу наливают 220 мл NH_4OH (ч., пл. 0,91) и через раствор пропускают (*под тягой*) H_2S до тех пор, пока проба желтоватого раствора не перестанет давать осадок с 5%-ным раствором $MgCl_2$. К полученному раствору добавляют 30 г мелко раздробленной серы (или «серного цвета») и оставляют на 1—2 суток до почти полного растворения серы (время от времени взбалтывая).

АММОНИЙ МОЛИБДЕНОВОКИСЛЫЙ (АММОНИЙ МОЛИБДАТ)

Ammonium molybdaenicum	Ammonium molybdate	Ammoniummolybdat, Molybdänsaures Ammonium

$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ Мол. в. 1235,86

Свойства

Бесцветные или слегка зеленоватые кристаллы в форме призм, пл. 2,498 г/см³. На воздухе соль выветривается, теряя часть NH_3; при нагревании до 150 °С разлагается на MoO_3, H_2O и NH_3. Реактив растворим в воде, сильных кислотах и растворах щелочей. Раствор молибденовокислого аммония в азотной кислоте называется **молибденовой жидкостью**.

Приготовление

1. Препарат можно получить из технического молибденового ангидрида:

$$7MoO_3 + 6NH_4OH = (NH_4)_6Mo_7O_{24} + 3H_2O$$

В фарфоровой ступке растирают 125 г MoO_3 (техн.) с 220 мл воды и 100 мл NH_4OH (пл. 0,91). Полученный раствор фильтруют и остаток на фильтре промывают водным аммиаком. К фильтрату добавляют 5 мл 2 н. раствора $(NH_4)_2S$ и подогревают. Затем раствор фильтруют и упаривают до тех пор, пока плотность раствора не станет равной 1,41, после чего добавляют NH_4OH (пл. 0,91) до появления сильного запаха аммиака и охлаждают при частом перемешивании. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера.

Выход 60%. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Из маточного раствора можно выделить при упаривании еще некоторое количество менее чистого препарата.

2. Для приготовления молибденовой жидкости растворяют 150 г молибдата аммония (ч. д. а.) в 1 л воды и раствор вливают в 1 л HNO_3 (пл. 1,2) (*не наоборот!*). Выпадающий вначале белый осадок молибденовой кислоты растворяется. Раствор оставляют на 48 ч. Если при этом выпал осадок, то раствор осторожно декантируют.

АММОНИЙ НАДСЕРНОКИСЛЫЙ (АММОНИЙ ПЕРСУЛЬФАТ)

Ammonium persulfuricum	Ammonium persulfate	Ammoniumpersulfat, Überschwefelsaures Ammonium

$(NH_4)_2S_2O_8$ Мол. в. 228,20

Свойства

Бесцветные, иногда слегка зеленоватые пластинчатые кристаллы, пл. 1,982 г/см³. Растворимость соли в воде 42,7% при 15,5 °С. При нагревании выше 120 °С превращается в пиросернокислый аммоний $(NH_4)_2S_2O_7$, вы-

деляя кислород. Вполне сухая соль сохраняется неограниченное время без разложения, влажная соль постепенно разлагается, выделяя кислород и озон. Водные растворы реактива разлагаются уже при комнатной температуре и особенно при нагревании. Разложение водных растворов замедляется при разбавлении, а также при добавлении сульфатов щелочных металлов или алюмокалиевых квасцов.

Приготовление

Препарат получают электролизом раствора сернокислого аммония в серной кислоте:

$$(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 = (NH_4)_2S_2O_8 + H_2\uparrow$$

В банку диаметром 15—20 см и емкостью 2 л, охлаждаемую водой, наливают 1700 мл насыщенного раствора $(NH_4)_2SO_4$ (ч. д. а.) и 5 мл H_2SO_4 (х. ч., пл. 1,84) и полученный раствор подвергают электролизу. Электроды изготавливают из платиновой проволоки диаметром 0,75 мм; длина анода 150 мм, длина катода 70 мм, расстояние между ними должно быть около 100 мм. Условия проведения электролиза: сила тока 6—7 А, напряжение 10—11 В, температура раствора 25—27 °С. Если во время электролиза раствор начинает пахнуть аммиаком, то добавляют несколько миллилитров насыщенного раствора $(NH_4)_2SO_4$ в H_2SO_4. Через каждые 3—4 ч выключают ток, протирают электроды и снимают шпателем пленку загрязнений с раствора. После 24 ч электролиза добавляют 90 г растертого $(NH_4)_2SO_4$ и проводят электролиз еще 60—70 ч, периодически перемешивая раствор. Выпавшие кристаллы $(NH_4)_2S_2O_8$ отделяют, раствор снова насыщают $(NH_4)_2SO_4$, подкисляют H_2SO_4 и подвергают электролизу. Осадок $(NH_4)_2S_2O_8$ (350—400 г) отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при температуре не выше 40 °С.

Выход по току 60—70% (с учетом $(NH_4)_2S_2O_8$, оставшегося в растворе). Обычно в полученном по этому методу препарате содержится более 90% $(NH_4)_2S_2O_8$ и он пригоден для использования в качестве окислителя. Препарат с более низким содержанием $(NH_4)_2S_2O_8$ очищают перекристаллизацией. Для этого 700 г соли растворяют в 700 мл теплой (40—45 °С) воды, раствор быстро фильтруют через складчатый фильтр и охлаждают фильтрат льдом. Кристаллы очищенного $(NH_4)_2S_2O_8$ отсасывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством воды.

Выход 240 г (35%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

Маточный раствор можно многократно использовать для растворения и кристаллизации следующих порций (по 250 г) очищаемого препарата всего до 2—3 кг).

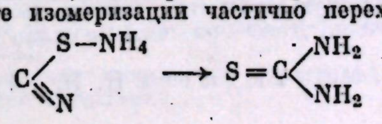
АММОНИЙ РОДАНИСТЫЙ (АММОНИЙ РОДАНИД)

Ammonium rhodanatum, Ammonium sulfocyanatum	Ammonium rhodanate, Ammonium thiocyanate	Ammoniumrhodanid, Rhodanammonium

NH_4NCS Мол. в. 76,12

Свойства

Бесцветные блестящие пластинчатые кристаллы моноклинной системы. Пл. 1,305 г/см³. Т. пл. 149,6 °С. При 172 °С разлагается. При нагревании до 70 °С в результате изомеризации частично переходит в тиомочевину:



Реактив хорошо растворим в воде (62,7% при 20 °C) и этиловом спирте. При растворении в воде происходит значительное поглощение тепла. Так, при смешении 133 вес. ч. NH_4NCS с 100 вес. ч. воды при 13 °C температура смеси падает до —18 °C.

Концентрированные водные растворы NH_4NCS на свету постепенно окрашиваются в красный цвет; это объясняется, по-видимому, образованием персульфоцианата $HC_3N_3S_3$.

Очистка

1. Растворяют 270 г NH_4NCS (техн.) в 100 мл воды. Раствор нагревают до 60 °C и вносят 5—10 г BaS, 2 мл NH_4OH (пл. 0,91) и 10—25 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ для осаждения катионов тяжелых металлов и SO_4^{2-}. После того как раствор отстоится, его сливают и добавляют к нему 1 мл водного аммиака и 0,5 г активного угля. Раствор упаривают при 60 °C до тех пор, пока плотность его не станет равной 1,15, затем фильтруют и фильтрат охлаждают при перемешивании.

Выпавшие кристаллы роданистого аммония, содержащие 95—97% NH_4NCS, отсасывают на воронке Бюхнера (выход 70—80 г), растворяют в 40 мл дистиллированной воды при 60 °C и проверяют на SO_4^{2-} и Ba^{2+} обычно принятыми методами. В случае обнаружения этих ионов их осаждают, прибавляя по каплям раствор $Ba(OH)_2$ или $(NH_4)_2SO_4$, не допуская избытка реактивов. Затем вносят 0,5 г активного угля, фильтруют при 60 °C в фарфоровую чашку и охлаждают. Выделившиеся кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 2—3 мл воды и сушат при 30—40 °C.

Выход ~40 г (~15%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

Обработкой маточного раствора, как указано выше, можно получить еще некоторое количество препарата.

2. Высокая степень очистки от железа может быть достигнута при помощи сорбента, например активного угля *.

К насыщенному при 25 °C раствору NH_4NCS (100 г на 70 мл воды) добавляют 30%-ный H_2O_2 (1,5 мл на 1 л раствора), затем небольшими порциями приливают NH_4OH до pH = 9,0 (контролируют по pH-метру со стеклянным электродом) и вносят 10 г активного угля марки А (щелочной), предварительно отмытого от катионов металлов сначала горячей соляной кислотой, затем дистиллированной водой. Смесь перемешивают с помощью механической мешалки в течение 3 ч, затем фильтруют, фильтрат упаривают в стеклянном стакане до $1/3$ первоначального объема и охлаждают, не перемешивая. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и отжимают между слоями беззольной фильтровальной бумаги (лучше под прессом). Содержание Fe в очищенном препарате $(1-2) \cdot 10^{-6}$%. Аналогичный результат очистки достигается при использовании вместо H_2O_2 и NH_4OH диэтилдитиокарбамата натрия (0,5 г), при этом pH среды лежит в пределах 5,5—8,0.

АММОНИЙ СЕРНИСТЫЙ (АММОНИЙ СУЛЬФИД)

Ammonium sulfuratum — Ammonium sulfide — Ammoniumsulfid

$(NH_4)_2S$ Мол. в. 68,14

Свойства

В свободном состоянии $(NH_4)_2S$ не получен. Водный раствор $(NH_4)_2S$ представляет собой бесцветную жидкость с запахом аммиака и сероводорода. Реакция раствора щелочная. Даже при сильном охлаждении из раствора не

* Горштейн Г. М., Тютюева Н. Н. Труды ИРЕА, 1964, № 26, с. 383.

выделяются кристаллы твердой соли. На воздухе раствор быстро желтеет в результате образования полисульфидов. Это объясняют окислением сероводорода с образованием воды и серы, причем последняя, реагируя с $(NH_4)_2S$, дает желтый многосернистый аммоний $(NH_4)_2S_n$. Одновременно образуется тиосульфат, очевидно, вследствие взаимодействия серы с NH_4OH:

$$6NH_4OH + 4S = (NH_4)_2S_2O_3 + 2(NH_4)_2S + 3H_2O$$

Хранить раствор $(NH_4)_2S$ необходимо в плотно закрытой склянке, заполненной жидкостью до самой пробки (или в атмосфере азота).

Приготовление

1. Раствор $(NH_4)_2S$ получают насыщением водного аммиака сероводородом:

$$NH_4OH + H_2S = NH_4HS + H_2O$$

$$NH_4HS + NH_4OH = (NH_4)_2S + H_2O$$

Определенный объем разбавленного NH_4OH (концентрация не выше 8%) разделяют на две равные части. Одну часть насыщают в избытке H_2S, после чего к раствору образовавшегося NH_4OH прибавляют вторую часть NH_4OH.

При работе с концентрированными растворами NH_4OH этот метод неприменим, так как насыщение сероводородом не проходит до конца. Поэтому для получения $(NH_4)_2S$ из концентрированного NH_4OH последний насыщают сероводородом точно до образования $(NH_4)_2S$.

Для определения конца нейтрализации периодически отбирают пробу жидкости, добавляют к ней раствор $CuSO_4$, выпавшую CuS отфильтровывают и проверяют реакцию фильтрата. Обнаружение свободной кислоты указывает на избыточное насыщение раствора сероводородом и образование кислой соли NH_4HS. Последняя реагирует с $CuSO_4$, в результате чего выделяется кислота:

$$2NH_4HS + 2CuSO_4 = 2CuS\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$$

При избыточном насыщении к раствору необходимо добавить немного NH_4OH.

Если фильтрат не имеет кислой реакции, образовавшийся осадок CuS прямо на фильтре обрабатывают NH_4OH. Синий цвет фильтрата указывает на то, что нейтрализация сероводородом еще не наступила и в растворе имелся NH_4OH, результатом чего явилось выпадение $Cu(OH)_2$, растворяющейся в избытке NH_4OH с образованием синего комплексного соединения:

$$2CuSO_4 + (NH_4)_2S + 2NH_4OH = CuS\downarrow + Cu(OH)_2\downarrow + 2(NH_4)_2SO_4$$

$$Cu(OH)_2 + 4NH_4OH = [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$$

В этом случае в раствор пропускают еще немного H_2S.

Отсутствие кислой реакции фильтрата и синего цвета раствора после обработки осадка CuS водным аммиаком указывает на точную нейтрализацию.

2. Для получения раствора $(NH_4)_2S$ без примеси CO_2 пропускают H_2S через NH_4OH (не содержащий CO_2) с такой скоростью, чтобы можно было считать пузырьки. Насыщение ведут до тех пор, пока при осторожном прибавлении 1—2 мл пробы раствора к 1—2 мл 5%-ного раствора $MgCl_2$ помутнение наступает не сразу, а только через 2—3 мин (в виде кольца в месте соприкосновения слоев).

Если же опалесценция появляется немедленно, то пропускают H_2S еще 1 мин и повторяют испытание.

АММОНИЙ СЕРНИСТЫЙ КИСЛЫЙ (АММОНИЙ ГИДРОСУЛЬФИД)

Ammonium hydrosulfuratum, Ammonium, sulfhydratum | Ammonium sulfhydrate | Ammoniumhydrosulfid, Ammoniumsulfhydrat

NH_4HS Мол. в. 51,11

Свойства

Бесцветные кристаллы ромбической системы в виде игл или листочков, пл. 0,89 г/см³. Т. пл. 120 °С (под давлением). Уже при комнатной температуре препарат заметно испаряется и возгоняется, давление паров реактива при комнатной температуре составляет около 350 мм рт. ст. На воздухе NH_4HS окисляется, поглощая кислород.

Хорошо растворим в воде, реакция раствора щелочная. Бесцветный вначале раствор на воздухе скоро желтеет вследствие образования полисульфидов. NH_4HS растворим также в этиловом спирте. Спиртовый раствор при доступе воздуха разлагается с образованием диэтилсульфида, аммиака и серы.

Приготовление

1. Кристаллический препарат можно получить при взаимодействии сероводорода и аммиака в отсутствие влаги:

$$NH_3 + H_2S = NH_4HS$$

Насыщают аммиаком абсолютный этиловый спирт или абсолютный диэтиловый эфир, охлаждают раствор до 0 °С и пропускают до насыщения сероводород, тщательно высушенный прокаленным $CaCl_2$. При этом происходит осаждение кристаллов NH_4HS. Кристаллы быстро отсасывают на воронке Бюхнера и отжимают между листами фильтровальной бумаги. Препарат следует хранить в запаянной ампуле.

2. Раствор NH_4HS готовят насыщением NH_4OH сероводородом в отсутствие воздуха:

$$NH_4OH + H_2S = NH_4HS + H_2O$$

Реакцию проводят в колбе Вюрца с двумя проходящими через пробку газоподводящими трубками, одна из которых служит для продувки колбы инертным газом, другая, доходящая почти до дна, — для подачи сероводорода. Отводную трубку колбы соединяют резиновой трубкой и выводят ее в вытяжной шкаф. Можно также весь прибор поместить в вытяжном шкафу.

В колбу наливают NH_4OH так, чтобы уровень жидкости немного не доходил до трубки для подачи инертного газа, и пропускают ток чистого азота или аргона для вытеснения воздуха из прибора. Затем в колбу подают H_2S до насыщения раствора.

Раствор препарата, свободный от $(NH_4)_2S$, получают при концентрации NH_4OH не выше 8% (по NH_3).

АММОНИЙ СЕРНОКИСЛЫЙ (АММОНИЙ СУЛЬФАТ)

Ammonium sulfuricum | Ammonium sulfate | Ammoniumsulfat, Schwefelsaures Ammonium

$(NH_4)_2SO_4$ Мол. в. 132,14

Свойства

Кристаллы ромбической системы, пл. 1,769 г/см³. Реактив хорошо растворим в воде (43,0% при 20 °С), нерастворим в этиловом спирте. При 355 °С разлагается на аммиак и кислую соль NH_4HSO_4.

Приготовление

1. Препарат реактивной чистоты удается получить путем очистки технического продукта. Растворяют 150 г $(NH_4)_2SO_4$ (техн.) в 260 мл воды, нагревают раствор до кипения, прибавляют 1—2 г надсернокислого аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ или 30%-ной H_2O_2 и кипятят несколько минут до полного окисления примеси железа(II). Для проверки степени окисления к отобранной пробе реакционного раствора добавляют раствор $K_3[Fe(CN)_6]$; отсутствие синего окрашивания или осадка указывает на полноту окисления. В случае необходимости повторяют обработку $(NH_4)_2S_2O_8$ или H_2O_2.

По окончании окисления к раствору добавляют NH_4OH до слабощелочной реакции (pH ~ 8), кипятят и фильтруют. Бесцветный фильтрат упаривают в фарфоровой чашке до образования жидкой кашицы и охлаждают до комнатной температуры. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз холодной дистиллированной водой и сушат при температуре 30—50 °С. Для получения препарата, почти свободного от железа и кальция *, раствор после подщелачивания пропускают через колонку с ионообменной смолой КУ-2 и к фильтрату перед упариванием добавляют немного Na-ЭДТА **.

2. Препарат можно получить нейтрализацией водного аммиака серной кислотой:

$$2NH_4OH + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$$

К 270 мл NH_4OH (техн., пл. 0,91) приливают при перемешивании и охлаждении водой или снегом 850 мл 20%-ной H_2SO_4. Полученный раствор должен сохранять запах аммиака (в случае необходимости добавляют еще немного NH_4OH). Раствор нагревают до кипения, фильтруют, упаривают в фарфоровой чашке и отделяют кристаллы, как указано в п. 1.

АММОНИЙ УГЛЕКИСЛЫЙ (АММОНИЙ КАРБОНАТ)

Ammonium carbonicum | Ammonium carbonate | Ammoniumkarbonat

$(NH_4)_2CO_3 \cdot H_2O$ Мол. в. 114,10

Свойства

Бесцветное кристаллическое вещество с сильным запахом аммиака. На воздухе препарат постепенно переходит в кислую соль и в карбаминовокислый аммоний:

$$(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow NH_4HCO_3 + NH_3\uparrow \qquad (NH_4)_2CO_3 \longrightarrow NH_2COONH_4 + H_2O$$

При температуре около 58 °С соль разлагается на NH_3, CO_2 и H_2O. Реактив хорошо растворим в воде (50% при 15 °С). Водный раствор $(NH_4)_2CO_3$ разлагается при 70 °С с выделением NH_3 и CO_2.

Приготовление

В банке смешивают 1 вес. ч. $(NH_4)_2CO_3$ «для пищевых целей» и 4 вес. ч. конц. NH_4OH и смесь оставляют в закрытой банке на 2 дня при комнатной температуре. Затем раствор декантируют и охлаждают. Выпавшие кристаллы (вначале полупрозрачные, затем светлые блестящие) быстро отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе при комнатной температуре в течение 2 ч.

---

* Информ. бюл. Промышленность химических реактивов, изд. ИРЕА, 1963, № 1, с. 8.

** Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Хранят его в плотно закрытой банке.

Еще некоторое количество препарата можно выделить из маточного раствора, который предварительно насыщают газообразным аммиаком и добавляют спирт (50 мл на 100 мл раствора).

АММОНИЙ УГЛЕКИСЛЫЙ КИСЛЫЙ (АММОНИЙ БИКАРБОНАТ, АММОНИЙ ДВУУГЛЕКИСЛЫЙ)

Ammonium bicarbonicum	Ammonium bicarbonate	Ammoniumbikarbonat

NH_4HCO_3 Мол. в. 79,06

Свойства

Белые кристаллы ромбической системы, пл. 1,58 г/см³. Т. пл. 106 °С (под давлением). Реактив хорошо растворим в воде (17,5% при 20 °С). На воздухе разлагается и улетучивается, причем скорость разложения препарата в значительной мере зависит от его влажности. Давление паров при диссоциации совершенно сухой соли при 18 °С не более 1 мм рт. ст., влажного препарата — до 135 мм рт. ст. При нагревании до 49 °С соль разлагается с выделением CO_2, H_2O и NH_3 в эквивалентных количествах. При быстром нагревании до высокой температуры характер реакции меняется, например, разложение может протекать с образованием средней соли:

$$2NH_4HCO_3 \longrightarrow (NH_4)_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

Приготовление

Растворяют 200 г измельченного в порошок $(NH_4)_2CO_3$ «для пищевых целей» в 200 мл дистиллированной воды при частом взбалтывании и нагревании до 50 °С. В пробе раствора определяют содержание возможных в качестве примеси ионов SO_4^{2-} и к исходному раствору прибавляют раствор $Ba(OH)_2$ в количестве несколько большем, чем рассчитанное (на SO_4^{2-}). Смесь выдерживают в течение 1 ч при 50 °С, затем быстро фильтруют через складчатый фильтр (желательно использовать воронку для горячего фильтрования) в банку емкостью 0,7—0,8 л. Раствор охлаждают и насыщают последовательно NH_3 и CO_2, пользуясь прибором, изображенным на рис. 7.

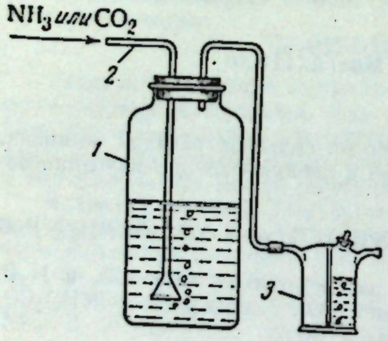


Рис. 7. Прибор для получения кислого углекислого аммония:

1 — банка (реактор); 2 — газоподводящая трубка; 3 — промывная склянка.

Аммиак пропускают через газоподводящую трубку *2* в течение 2—3 ч с умеренной скоростью до тех пор, пока газ не начнет пробулькивать через промывную склянку *3* с дистиллированной водой. Расход аммиака составляет 13—14 л. Затем через ту же трубку пропускают CO_2 (из баллона или из аппарата Киппа). Эту операцию рекомендуется проводить при охлаждении банки *1* льдом. Конец реакции определяют по прекращению выпадения кристаллов.

Во избежание забивания выпадающими из раствора кристаллами газоподводящая трубка *2* должна иметь расширение на конце (удобно применять воронку). Выпавшие кристаллы NH_4HCO_3 отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при комнатной температуре в течение 2 ч.

Выход ~100 г.

АММОНИЙ УКСУСНОКИСЛЫЙ (АММОНИЙ АЦЕТАТ)

Ammonium aceticum	Ammonium acetate	Ammoniumacetat

NH_4CH_3COO Мол. в. 77,08

Свойства

Бесцветная кристаллическая масса, состоящая из чрезвычайно гигроскопичных кристалликов в форме игл. Пл. 1,073 г/см³. Т. пл. 114 °С, при более высокой температуре реактив разлагается с образованием ацетамида:

$$NH_4CH_3COO = CH_3CONH_2 + H_2O\uparrow$$

В воде растворяется чрезвычайно легко (58,6% при 4 °С), растворим в этиловом спирте.

Приготовление

К 80%-ной CH_3COOH при охлаждении водой и энергичном перемешивании добавляют 10%-ный раствор NH_4OH до тех пор, пока жидкость станет сильно пахнуть аммиаком. Раствор фильтруют, если надо, и выпаривают на водяной бане до появления пленки кристаллов. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сразу же помещают в плотно закрывающуюся банку.

АММОНИЙ ФОСФОРНОКИСЛЫЙ ОДНОЗАМЕЩЕННЫЙ (АММОНИЙ ДИГИДРОФОСФАТ)

Ammonium phosphoricum monobasicum	Ammonium phosphate monobasic	Ammoniumphosphat einbasisch

$NH_4H_2PO_4$ Мол. в. 115,03

Свойства

Крупные прозрачные кристаллы тетрагональной системы в форме призм. Пл. 1,803 г/см³. Реактив хорошо растворим в воде (27,3% при 20 °С). Т. пл. 190 °С. На воздухе соль устойчива. При температуре около 140 °С теряет аммиак, давая дигидропирофосфат $(NH_4)_2H_2P_2O_7$; выше 140 °С образуется также дигидротрифосфат $(NH_4)_3H_2P_3O_{10}$. При температуре выше 190 °С реактив разлагается и, теряя NH_3 и H_2O, образует смесь полиметафосфатов $(NH_4PO_3)_n$ и H_3PO_4.

Приготовление

Однозамещенный фосфорнокислый аммоний легко получается при реакции фосфорной кислоты и водного аммиака:

$$H_3PO_4 + NH_4OH = NH_4H_2PO_4 + H_2O$$

К 100 мл NH_4OH (ч. д. а., пл. 0,91) прибавляют небольшими порциями H_3PO_4 (ч. д. а. или х. ч., пл. 1,70) до тех пор, пока проба раствора не перестанет давать осадок с $BaCl_2$. Обычно расходуется около 90 мл кислоты, при этом раствор приобретает сильнокислую реакцию.

Раствор упаривают на водяной бане до появления пленки кристаллов. Выпавшие при охлаждении кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и отжимают между листами фильтровальной бумаги.

Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

АММОНИЙ ФОСФОРНОКИСЛЫЙ ДВУЗАМЕЩЕННЫЙ (АММОНИЙ ГИДРОФОСФАТ)

Ammonium phosphoricum bibasicum	Ammonium phosphate bibasic	Ammoniumphosphat zweibasisch

$(NH_4)_2HPO_4$ Мол. в. 132,06

Свойства

Бесцветные прозрачные кристаллы, пл. 1,619 г/см³. Реактив хорошо растворим в воде. На воздухе постепенно теряет NH_3, переходя в $NH_4H_2PO_4$.

Приготовление

Препарат может быть получен нейтрализацией фосфорной кислоты аммиаком:

$$H_3PO_4 + 2NH_4OH = (NH_4)_2HPO_4 + 2H_2O$$

К 360 г H_3PO_4 (ч., пл. 1,12) добавляют NH_4OH (ч. д. а., пл. 0,91) до явно выраженной щелочной реакции на фенолфталеин. Раствор кипятят 30—40 мин, упаривают до тех пор, пока плотность раствора станет 1,41, затем снова добавляют NH_4OH до щелочной реакции на фенолфталеин и охлаждают. Получается около 160 г препарата, содержащего примесь NH_4Cl. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и подвергают дополнительной очистке. Для этого их растворяют в 600 мл воды, добавляют к раствору NH_4OH до щелочной реакции, кипятят и фильтруют. Фильтрат упаривают до плотности 1,41, добавляют немного NH_4OH и охлаждают до 6—18 °С. Кристаллы $(NH_4)_2HPO_4$ отсасывают на воронке Бюхнера и отжимают между двумя листами фильтровальной бумаги.

Выход 70 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

АММОНИЙ ФОСФОРНОКИСЛЫЙ ТРЕХЗАМЕЩЕННЫЙ (АММОНИЙ ФОСФАТ)

Ammonium phosphoricum tribasicum	Ammonium phosphate tribasic	Ammoniumphosphat dreibasisch

$(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$ Мол. в. 203,13

Свойства

Бесцветные пластинчатые кристаллы. Реактив хорошо растворим в воде (19% при 25 С°), нерастворим в этиловом спирте и диэтиловом эфире. На воздухе соль частично теряет аммиак, переходя в $(NH_4)_2HPO_4$.

Приготовление

Смешивают растворы 30 г $(NH_4)_2HPO_4$ в 300 мл воды и 37,5 г NH_4Cl в 300 мл воды. Смесь нагревают до 60 °С, добавляют 300 мл NH_4OH (пл. 0,93) и раствор медленно охлаждают в закрытой банке. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают NH_4OH (пл. 0,91). Соль выдерживают несколько часов на фильтровальной бумаге и переносят в банку с плотно закрывающейся пробкой.

Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

АММОНИЙ ФТОРИСТЫЙ (АММОНИЙ ФТОРИД)

Ammonium fluoratum	Ammonium fluoride	Ammoniumfluorid Fluorammonium

NH_4F Мол. в. 37,04

Свойства

Мелкие кристаллы в форме призм или пластинок, расплывающиеся во влажном воздухе. Пл. 1,32 г/см³. Реактив хорошо растворим в воде (42,5% при 10 °С) и метиловом спирте, хуже — в этиловом спирте. При выпаривании водного раствора при 36—40 °С получается соль $NH_4F \cdot HF$ зернистого строения, расплывающаяся во влажном воздухе.

Приготовление

Препарат можно получить по методике, основанной на реакции между фтористоводородной кислотой и аммиаком.

На время работы с HF следует защищать глаза очками, а руки резиновыми перчатками. Брызги фтористоводородной кислоты вызывают опасные ожоги.

В платиновую или серебряную чашку емкостью 50 мл наливают (*под тягой*) 240 мл NH_4OH (пл. 0,91). В парафинированном стаканчике отвешивают 75 г 40%-ной фтористоводородной кислоты (ч.) и приливают ее тонкой струей к NH_4OH при энергичном перемешивании платиновым шпателем (*осторожно!*). Горячий, резко пахнущий аммиаком раствор переливают в стеклянную колбу*. Готовят еще две порции такого раствора, переливают их в колбу, выдерживают 2—3 дня для коагуляции, после чего фильтруют. Фильтрат упаривают в платиновой чашке до образования толстой пленки кристаллов и охлаждают до 10—20 °С.

Маточный раствор сливают, а выпавшие кристаллы растворяют в таком количестве воды (около 50 мл), чтобы 2—3 г соли оставались нерастворенными. Этим достигается очистка от SO_4^{2-} и от нерастворимого остатка. Раствор фильтруют, упаривают и кристаллизуют, как указано выше. Кристаллы растворяют в 40 мл воды, раствор фильтруют и упаривают до образования толстой пленки кристаллов. Затем добавляют постепенно NH_4OH (пл. 0,91) до появления сильного запаха аммиака (20—30 мл), 30 мл этилового спирта и смесь охлаждают льдом. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 10—20 мл этилового спирта и без сушки помещают в парафинированную банку, которую закрывают пробкой и заливают парафином.

Выход 100 г (45%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

АММОНИЙ ХЛОРИСТЫЙ (АММОНИЙ ХЛОРИД)

Ammonium chloratum	Ammonium chloride	Ammoniumchlorid Chlorammonium

NH_4Cl Мол. в. 53,49

Свойства

Бесцветные кристаллы кубической системы, пл. 1,527 г/см³. Реактив хорошо растворим в воде (27,3% при 20 °С, 43,6% при 100 °С), мало — в этиловом спирте. Т. пл. 400 °С (при нагревании в запаянной трубке). При 337,8 °С соль диссоциирует на NH_3 и HCl, которые улетучиваются и, соединяясь вне сферы нагревания, образуют плотный белый «дым», состоящий из мельчайших кристалликов NH_4Cl (размером $6{,}2 \cdot 10^{-5}$ см).

---

* Стеклянную посуду можно применять только для растворов, содержащих большой избыток аммиака.

Приготовление

1. Очень чистый препарат можно получить перекристаллизацией технического продукта — нашатыря.

В нагретый до кипения раствор 150 г нашатыря в 225 мл дистиллированной воды прибавляют NH_4OH до щелочной реакции, кипятят несколько минут и выпавший осадок $Fe(OH)_3$ отфильтровывают через складчатый фильтр *. Фильтрат оставляют на ночь на холоду. Выпавший мелкокристаллический осадок NH_4Cl отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной дистиллированной воды и сушат на стеклянной пластинке при комнатной температуре.

Выход 50 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. **. Из маточного раствора, упаренного до половины объема, можно получить еще некоторое количество препарата (квалификации ч.).

2. Препарат реактивной чистоты можно получить и нейтрализацией аммиака. В хорошо охлаждаемом водой или снегом стакане осторожно нейтрализуют 150 мл NH_4OH (ч., пл. 0,91) 300 мл соляной кислоты (ч., пл. 1,12). Если после приливания кислоты раствор будет иметь кислую реакцию (вследствие улетучивания некоторого количества аммиака), к нему добавляют NH_4OH до слабощелочной реакции. Раствор нагревают до кипения, фильтруют, упаривают до появления пленки кристаллов и отделяют кристаллы, как указано в п. 1.

АММОНИЙ ХЛОРНОКИСЛЫЙ (АММОНИЙ ПЕРХЛОРАТ)

Ammonium perchloricum — Ammonium perchlorate — Ammoniumperchlorat

NH_4ClO_4 Мол. в. 117,49

Свойства

Бесцветные кристаллы ромбической системы, пл. 1,95 г/см³. Реактив хорошо растворим в воде (17,25% при 20 °С), из органических растворителей лучшим является метиловый спирт. При 210 °С соль начинает разлагаться:

$$2NH_4ClO_4 = N_2 + Cl_2 + 2O_2 + 4H_2O$$

В смеси с органическими веществами может взрываться при нагревании или ударе (подобно $KClO_3$).

Приготовление

Постепенно добавляют NH_4OH (ч. д. а., пл. 0,91) к 400 мл 30%-ной $HClO_4$ (ч. д. а. или ч.) до слабощелочной реакции на лакмусовую бумажку. Раствор нагревают до кипения, охлаждают и фильтруют через складчатый фильтр. Фильтрат упаривают на водяной бане почти досуха (маточного раствора должно остаться не более 10 мл). Остаток охлаждают до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, хорошо отжимают и сушат при 110 °С.

Выход 165—168 г (~95% по $HClO_4$).

---

* Рекомендуемое некоторыми авторами осаждение железа сернистым аммонием вредно отражается на качестве получаемого препарата, так как $(NH_4)_2S$ легко окисляется в сернокислый аммоний, а освободиться от примеси последнего затруднительно.

** Препарат такой чистоты удается получить лишь при малом содержании в нашатыре нелетучих примесей.

АММОНИЙ ХРОМОВОКИСЛЫЙ (АММОНИЙ ХРОМАТ)

Ammonium chromicum — Ammonium chromate — Ammoniumchromat

$(NH_4)_2CrO_4$ Мол. в. 152,07

Свойства

Золотисто-желтые кристаллы в виде игл, пл. 1,91 г/см³. Реактив хорошо растворим в воде (28,7% при 0 °С). При хранении на воздухе или при высушивании теряет часть аммиака, переходя в $(NH_4)_2Cr_2O_7$. При быстром нагревании соль разлагается (с появлением пламени), при этом образуется Cr_2O_3 в виде рыхлого порошка:

$$2(NH_4)_2CrO_4 = Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 2NH_3\uparrow + 5H_2O\uparrow$$

Соль *ядовита* и может вызывать раздражение кожи.

Приготовление

Препарат реактивной чистоты можно получить при взаимодействии двухромовокислого аммония с аммиаком:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 + 2NH_4OH = 2(NH_4)_2CrO_4 + H_2O$$

Раствор 600 г $(NH_4)_2Cr_2O_7$ в 1 л воды нейтрализуют 15—20%-ным NH_4OH до перехода оранжевой окраски в желтую, после чего раствор охлаждают до +5 °С. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают и сушат при перемешивании при комнатной температуре.

Выход 80% (580 г).

АММОНИЙ ЩАВЕЛЕВОКИСЛЫЙ (АММОНИЙ ОКСАЛАТ)

Ammonium oxalicum — Ammonium oxalate — Ammoniumoxalat

$(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O$ Мол. в. 142,11

Свойства

Бесцветные кристаллы ромбической системы, пл. 1,50 г/см³. Реактив растворим в воде (5,0% при 20 °С), мало растворим в этиловом спирте.

Приготовление

Растворяют 104 г щавелевой кислоты $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (х. ч. или ч. д. а.) в 160 мл дистиллированной воды при 60 °С и раствор фильтруют через складчатый фильтр (или воронку с обогревом) в фарфоровую чашку, содержащую 142 мл NH_4OH (ч. д. а. или х. ч., пл. 0,91). Раствор быстро охлаждают до 25 °С при непрерывном перемешивании, выпавшие кристаллы сразу отсасывают на воронке Бюхнера и сушат их при комнатной температуре.

Выход 88 г (75%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации х. ч. или ч. д. а.

АНГИДРИД БОРНЫЙ (БОР ТРЕХОКИСЬ)

Acidum boricum anhydricum	Boric acid anhydrous	Borsäureanhydrid Bortrioxid

B_2O_3 Мол. в. 69,62

Свойства

Обычный продажный препарат представляет собой бесцветную прозрачную стекловидную очень твердую (режет стекло) и хрупкую массу. Такой препарат имеет пл. 1,805—1,840 г/см³, т. пл. 577 °С. Кристаллический B_2O_3 имеет пл. 1,844 г/см³, т. пл. 448—452, т. кип. 1860 °С. Растворим в воде и этиловом спирте.

B_2O_3 весьма гигроскопичен; притягивая из воздуха влагу, мутнеет. Влажный воздух, пропущенный через B_2O_3, содержит только 0,15 мг/л H_2O.

Приготовление

1. Плавленый борный ангидрид получают длительным прокаливанием борной кислоты:

$$2H_3BO_3 = B_2O_3 + 3H_2O\uparrow$$

В платиновый тигель загружают H_3BO_3 (ч.) порциями по 5 г, тигель устанавливают в широкую стеклянную (лучше кварцевую) пробирку и присоединяют ее к U-образной трубке с P_2O_5 и далее к вакуумному насосу. Содержимое тигля нагревают на сильном огне до полного удаления воды; кислота сначала вспучивается, затем образуется стекловидная масса B_2O_3. Для извлечения последней дно горячего тигля охлаждают холодной водой, затвердевшую массу быстро переносят в банку и плотно закрывают резиновой пробкой. Для получения B_2O_3 в виде гранул расплавленную массу выливают отдельными каплями в фарфоровую ступку.

Из 100 г H_3BO_3 получается 56 г B_2O_3 (99,5%).

2. Кристаллический препарат в виде рыхлой, легко растирающейся массы получают, нагревая в платиновом тигле возможно чистую борную кислоту в вакууме над P_2O_5; температуру медленно повышают до 200—225 °С.

АНГИДРИД ВОЛЬФРАМОВЫЙ (ВОЛЬФРАМ ТРЕХОКИСЬ)

Acidum wolframicum anhydricum	Tungsten trioxide	Wolframtrioxyd Wolframsäureanhydrid

WO_3 Мол. в. 231,85

Свойства

Светло-желтый порошок, темнеющий (до темно-оранжевого) при нагревании. Пл. 6,84—7,16 г/см³. Т. пл. 1478, т. кип. около 1700 °С. Очень чистый WO_3, находящийся под совершенно чистой водой, не зеленеет даже при довольно долгом воздействии солнечных лучей, ничтожные следы пыли вызывают быстрое позеленение препарата.

Реактив нерастворим в воде и кислотах (за исключением фтористоводородной), медленно растворяется в концентрированных растворах щелочей.

Приготовление

Вольфрамовый ангидрид можно получить прокаливанием вольфрамовой кислоты *:

$$H_2WO_4 = WO_3 + H_2O\uparrow$$

* Сандахметов К. А., Вулих А. И., Ризаев Н. У. В кн.: Методы получения химических реактивов и препаратов. М., изд. ИРЕА, 1972, т. 24, с. 20.

Нагревают 110 г H_2WO_4 (ч.) при 300—350 °С в течение 2 ч, затем повышают температуру до 750—800 °С и выдерживают еще 2 ч.

Выход 100 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

АНГИДРИД ИОДНОВАТЫЙ (ИОД ПЯТИОКИСЬ)

Anhydricum acidi jodici	Iodine pentaoxide	Jodsäureanhydrid Jodpentoxid

I_2O_5 Мол. в. 333,81

Свойства

Белый, иногда со слабым розоватым или желтоватым оттенком кристаллический порошок. Пл. 4,799 г/см³. Выше 275 °С I_2O_5 разлагается с выделением иода. Растворяется в воде, при этом образуются различные гидраты иодноватой кислоты.

Приготовление

Иодноватый ангидрид можно получить обезвоживанием иодноватой кислоты:

$$2HIO_3 = I_2O_5 + H_2O\uparrow$$

В стеклянный кристаллизатор насыпают точно взвешенную навеску HIO_3 (ч.) слоем не более 3 см. Кристаллизатор помещают в сушильный шкаф, постепенно повышают температуру до 140—145 °С и, часто перемешивая реактив, высушивают его при этой температуре 2—2,5 ч. Конец обезвоживания реактива определяют взвешиванием (потеря массы должна составлять 5,11%). Выход 100%.

Еще более чистый I_2O_5 (не загрязненный иодом) можно получить, проводя обезвоживание HIO_3 в вакууме (остаточное давление 5 мм рт. ст.) в очень слабом токе кислорода при 110—120 °С в течение 3 ч.

АНГИДРИД МОЛИБДЕНОВЫЙ (МОЛИБДЕН ТРЕХОКИСЬ)

Acidum molybdaenicum anhydricum	Molybdic acid anhydrous Molybdenum oxide	Molybdänsäureanhydrid Molybdäntrioxyd

MoO_3 Мол. в. 143,94

Свойства

Белый, напоминающий тальк порошок, пл. 4,5—4,7 г/см³. При нагревании препарат сначала окрашивается в лимонно-желтый цвет, а затем при 795 °С плавится в коричневую жидкость, кипящую при 1155 °С *. При плавлении на воздухе частично улетучивается в виде белых паров, которые конденсируются над расплавленной массой, образуя возгон в виде блестящих бесцветных пластинчатых кристаллов. В сплавленном состоянии препарат имеет желтоватый или сероватый оттенок.

В воде почти не растворяется (0,138% при 20 °С), хорошо растворим в растворах щелочей.

* По другим данным т. кип. MoO_3 1264 °С.

Приготовление

1. Прокаливают 115 г H_2MoO_4 (ч. д. а.) в кварцевой чашке при 350—400 °С в течение 2 ч. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Выход 100 г.

2. MoO_3 реактивной чистоты можно получить прокаливанием молибденовокислого аммония:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O = 7MoO_3 + 6NH_3\uparrow + 7H_2O\uparrow$$

В фарфоровой чашке сушат 80 г молибденовокислого аммония (ч. д. а.) 3 ч при 110—120 °С, затем чашку переносят в муфельную печь и прокаливают 2 ч при 450 °С и 2 ч при 700 °С, изредка перемешивая реактив.

Прокаливание считается законченным, если при добавлении реактива Несслера к пробе MoO_3 (1 г), растворенной в 30 мл 10%-ного раствора NaOH, не появляется бурое окрашивание или осадок (отрицательная реакция на NH_4^+).

АНГИДРИД МЫШЬЯКОВИСТЫЙ (МЫШЬЯК ТРЕХОКИСЬ)

Acidum arsenicosum Arsenicum album	Arsenous acid anhydride White arsenic Arsenous oxide	Arsentrioxyd Arseniksäureanhydrid Weisser Arsenik, Giftmehl

As_2O_3 Мол. в. 197,84

Свойства

Для As_2O_3 известны две кристаллические модификации (обычная кубическая и моноклинная, устойчивая выше 200 °С) и аморфная модификация, устойчивая выше 310 °С.

Кристаллический As_2O_3 представляет собой кристаллы в форме правильных октаэдров или тетраэдров (пл. 3,865 г/см³, т. пл. 275 °С) или в виде игл и листочков (пл. 4,15 г/см³, т. пл. 313 °С). Мало растворяется в воде (2,04% при 25 °С), причем образуется слабая мышьяковистая кислота, растворим в растворах щелочей.

Аморфный As_2O_3 — стекловидная прозрачная масса пл. 3,748 г/см³, довольно быстро переходящая во влажном воздухе в фарфоровидную кристаллическую модификацию. В совершенно сухом воздухе (высушенном P_2O_5) реактив остается стекловидным в течение нескольких лет; в воздухе же, насыщенном водяными парами, начинает мутнеть уже через 3—4 дня. Под водой стекловидный As_2O_3 становится матово-белым; спирт и эфир изменяют его только на поверхности; под слоем CS_2 остается прозрачным, но становится хрупким. В воде растворим немного лучше кристаллического, несколько растворим в скипидаре, бензоле, бензине; лучше — в метиловом и амиловом спиртах, хлороформе и диэтиловом эфире. Т. пл. 315, т. кип. 457,2 °С.

As_2O_3 — *очень сильный яд.* В качестве противоядия применяют смесь свежеосажденного $Fe(OH)_3$ и слабопрокаленной MgO. При отравлении рекомендуется также употреблять большие количества теплого молока и сырые яйца.

Приготовление

Работу с As_2O_3 следует проводить под тягой. Соблюдать максимальную осторожность!

As_2O_3 реактивной чистоты получают очисткой технического продукта.

1. Раствор 10 г NaOH в 35 мл воды нагревают до 60—70 °С и при размешивании механической мешалкой постепенно добавляют 50 г As_2O_3 (техн.). Затем приливают 35 мл воды, дают раствору 10—15 мин отстояться и фильтруют под вакуумом. К фильтрату, охлажденному до комнатной температуры, осторожно прибавляют при перемешивании 35 мл H_2SO_4 (пл. 1,32), дают смеси отстояться, после чего осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 120 мл воды и сушат.

Выход 40 г (80%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

2. Растворяют 150 г As_2O_3 (техн.) в 350 мл HCl (пл. 1,19). Раствор переливают в колбу Вюрца и перегоняют в токе хлористого водорода в охлаждаемый приемник. Дистиллат разделяется на два слоя. Нижний слой ($AsCl_3$) для удаления Sb^{3+} взбалтывают с равным объемом HCl (пл. 1,19). Эту операцию повторяют до тех пор, пока в примененной для промывания кислоте уже нельзя будет обнаружить сурьму *. Очищенный таким путем раствор $AsCl_3$ медленно выливают из капельной воронки в фарфоровый стакан с 1 л кипящей воды, сильно перемешивая. После охлаждения выпадает белый кристаллический порошок As_2O_3, который отфильтровывают, промывают до удаления следов кислоты и сушат.

Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

АНГИДРИД МЫШЬЯКОВЫЙ (МЫШЬЯК ПЯТИОКИСЬ)

Acidum arsenicicum anhydricum	Arsenic pentaoxide	Arsenpentoxid Arsensäureanhydrid

As_2O_5 Мол. в. 229,84

Свойства

Белое стекловидное вещество, расплывающееся во влажном воздухе. Пл. 4,086 г/см³. При нагревании выше 315 °С реактив разлагается на As_2O_3 и O_2. Медленно растворяется в воде, образуя мышьяковую кислоту. *Сильно ядовит.*

Приготовление

Мышьяковый ангидрид можно получить окислением мышьяковистого ангидрида азотной кислотой с последующим обезвоживанием мышьяковой кислоты:

$$As_2O_3 + 4HNO_3 + H_2O = 2H_3AsO_4 + 4NO_2\uparrow$$

$$2H_3AsO_4 = As_2O_5 + 3H_2O\uparrow$$

Работу следует проводить под тягой.

Нагревают в фарфоровой чашке 500 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,40) до 70—80 °С и добавляют небольшими порциями 150 г As_2O_3 (ч.) (*очень сильный яд!*). После окончания бурной реакции смесь нагревают в песчаной бане до полного удаления окислов азота. Бесцветный раствор фильтруют через пористый стеклянный фильтр и фильтрат упаривают в фарфоровой чашке до получения твердой массы (смесь мышьяковой и пиромышьяковой кислот).

Массу ** выдерживают в эксикаторе над H_2SO_4, затем растирают и нагревают при 280—300 °С (но не выше) до постоянной массы.

Выход 170 г (97%).

---

* Для обнаружения Sb^{3+} 3—4 капли испытуемого раствора переносят в пробирку, нагревают 2—3 мин на кипящей водяной бане и приливают 2 мл сероводородной воды. Выпадение оранжевого осадка Sb_2O_3 указывает на присутствие в растворе ионов Sb^{3+}.

** Массу необходимо извлечь из чашки горячей, иначе она очень плотно пристанет к стенкам чашки.

АНГИДРИД СЕЛЕНИСТЫЙ (СЕЛЕН ДВУОКИСЬ)

Acidum selenosum anhydricum	Selenium dioxide	Selendioxid Selenigsäureanhydrid

SeO_2 Мол. в. 110,96

Свойства

Белое кристаллическое вещество; на воздухе, соприкасаясь с пылью, окрашивается в красноватый цвет вследствие восстановления до металлического селена. Пл. 3,954 г/см³, т. пл. 340—350 °С (под давлением). Реактив хорошо растворим в воде, этиловом спирте и серной кислоте. Гигроскопичен, особенно в присутствии селеновой кислоты. Способен возгоняться; сублимируясь при 337 °С, образует кристаллы в виде белых блестящих игл иногда в несколько сантиметров длиной. Пары SeO_2 окрашены в желтовато-зеленоватый цвет и имеют характерный запах, напоминающий гнилую редьку.

Приготовление

В круглодонной колбе из термостойкого стекла емкостью 1 л нагревают 100 г селенистой кислоты H_2SeO_3 (ч.) в слабом вакууме (остаточное давление не ниже 100 мм рт. ст.) на песочной бане при 200—250 °С несколько часов. Селенистый ангидрид постепенно возгоняется в верхнюю часть колбы.

АНГИДРИД СЕРНИСТЫЙ (СЕРА ДВУОКИСЬ)

Acidum sulfurosum anhydricum	Sulfur dioxide Sulfurous anhydride	Schwefeldioxid

SO_2 Мол. в. 64,06

Свойства

Бесцветный газ с характерным удушливым запахом. При нормальных условиях 1 л газа весит 2,9266 г; пл. 2,2638 (по воздуху).

Сернистый ангидрид легко сгущается в бесцветную легкоподвижную жидкость с пл. 1,4911 г/см³ при —20 °С, т. кип. —10 °С. Испарение жидкого SO_2 сопровождается сильным охлаждением (до —57 °С, а под вакуумом до —68 °С). Может быть получен твердый сернистый ангидрид в виде белых хлопьев, плавящихся при —72,7 ± 0,05 °С.

SO_2 хорошо растворяется в воде с образованием сернистой кислоты H_2SO_3. Насыщенный водный раствор при 0 °С содержит 18,60%, при 20 °С — 10,14% SO_2. Раствор сернистой кислоты представляет собой бесцветную жидкость с сильным запахом SO_2. Это кислота средней силы, ее константы диссоциации: $K_1 = 1{,}7 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 6{,}2 \cdot 10^{-8}$ при 25 °С. На воздухе, постепенно окисляясь кислородом, сернистая кислота переходит в серную.

Сернистый ангидрид хорошо растворяется также в органических жидкостях (этиловом спирте, диэтиловом эфире, сероуглероде). При растворении в камфоре в отношении 300 : 1 по объему образуется жидкий раствор.

SO_2 не горюч и не поддерживает горения. Обладает сильными белящими свойствами.

Приготовление газообразного SO_2

Работу следует проводить под тягой.

1. Сернистый ангидрид можно получить действием концентрированной серной кислоты на медь при нагревании:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

В круглодонную колбу, снабженную газоотводной трубкой и капельной воронкой с H_2SO_4 (пл. 1,84), загружают 100 г медных стружек и 55 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) и смесь нагревают. Когда начнется бурная реакция, нагревание прекращают и осторожно по каплям, регулируя скорость выделения газа, прибавляют из воронки еще 55—70 мл H_2SO_4.

Выделяющийся газ промывают водой и сушат, пропуская его через колонку с прокаленным $CaCl_2$.

2. Удобнее получать SO_2 действием кислот на соли сернистой кислоты, например на сернистокислый натрий:

$$Na_2SO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$$

В колбу, содержащую насыщенный раствор Na_2SO_3 (или твердый пиросульфит натрия $Na_2S_2O_5$), приливают по каплям H_2SO_4 (пл. 1,84). Выделяющийся газ сушат, пропуская его через трубку с прокаленным $CaCl_2$ и склянку с H_2SO_4.

Приготовление жидкого SO_2

Полученный по одному из описанных выше методов газообразный SO_2 дополнительно осушают, пропуская через две последовательно соединенные промывные склянки с конц. H_2SO_4, и затем вводят для сжижения в толстостенные стеклянные трубки (рис. 8), охлаждаемые смесью льда и хлористого натрия.

В этих же трубках жидкий SO_2 можно хранить при комнатной температуре.

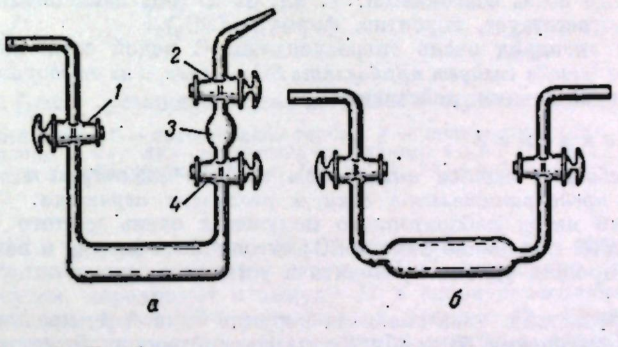


Рис. 8. Трубки для сжижения и хранения сернистого ангидрида:

1, 2, 4 — краны; *3* — шарик для отмеривания жидкого сернистого ангидрида.

Для того чтобы вылить из трубки (рис. 8, *а*) некоторое количество жидкости, поступают следующим образом. Открывают кран *4* (краны *1* и *2* закрыты) и переливают немного жидкости в шарик *3*. Затем закрывают кран *4*, ставят прибор вертикально и, открыв кран *2*, выпускают из шарика воздух. Далее закрывают кран *2*, снова открывают кран *4* и наклоняют прибор так, чтобы шарик *3* весь наполнился жидким SO_2, после чего кран *4* закрывают. Отмеренную таким образом жидкость выливают из прибора, открыв кран *2*.

Если пользуются трубкой другой конструкции (рис. 8, *б*), то при выливании жидкости через один кран, другой кран также должен быть открыт. Иначе под давлением паров SO_2 из сосуда будет выброшено все содержимое.

Приготовление твердого SO_2

1. Жидкий SO_2 испаряют в вакууме (под колоколом воздушного насоса), при этом часть SO_2 затвердевает.
2. Сосуд с жидким SO_2 охлаждают смесью твердой CO_2 с диэтиловым эфиром.

Приготовление раствора сернистой кислоты

Дистиллированную воду насыщают газообразным SO_2.

АНГИДРИД СЕРНЫЙ (СЕРА ТРЕХОКИСЬ)

Acidum sulfuricum anhydricum	Sulfuric anhydride Sulfur trioxide	Schwefeltrioxid Schwefelsäureanhyd-rid

SO_3 Мол. в. 80,06

Свойства

Серный ангидрид полиморфен. Наиболее часто встречаются α- и β-модификации.

α-форма — бесцветные прозрачные призматические кристаллы. При 16,83 °С препарат плавится в легкоподвижную жидкость (пл. 1,923 г/см³), кипящую при 44,6 °С. α-Форма [ей приписывают формулу $(SO_3)_3$] всегда получается при конденсации паров SO_3. При хранении ниже 25 °С эта модификация переходит в более устойчивую β-форму.

β-форма SO_3 представляет собой массу, напоминающую асбест. При нагревании до 50 °С возгоняется. Т. пл. 32 °С (под давлением). Этой модификации соответствует, вероятно, формула $(SO_3)_2$.

Серный ангидрид очень гигроскопичен. С водой соединяется чрезвычайно бурно (*всегда следует прибавлять SO_3 к воде, а не наоборот!*). Обладает сильным разъедающим действием.

Приготовление

При работе с серным ангидридом следует соблюдать осторожность, применять предохранительные очки и резиновые перчатки.

Хороший метод лабораторного получения очень чистого SO_3 состоит из двух стадий: получение сырого SO_3 отгонкой из олеума и очистки препарата. Весь процесс удобно проводить в установке, схема которой показана на рис. 9.

Часть установки, отмеченная на рисунке буквой *А*, предназначена для отгонки SO_3 из олеума. В колбу *1* с шариковой воронкой, служащей гидравлическим затвором, помещают 60%-ный олеум, добавляют немного $K_2Cr_2O_7$ для окисления примеси SO_2 и нагревают до 80—100 °С. Отгоняющийся SO_3 конденсируется в приемнике *3*. На этом этапе можно не бояться попадания следов влаги в препарат, поэтому соединение колбы с приемником не обязательно должно быть герметичным.

Можно отгонять SO_3 и из более доступного 20%-ного олеума, но в этом случае отгонка идет медленнее и реакционную колбу необходимо нагревать до 170—200 °С. Кроме того, приемник следует охлаждать льдом, а трубку *2* между колбой и приемником слегка подогревать.

Получаемый таким путем серный ангидрид может быстро заполимеризоваться в β-модификацию, так как этот процесс катализируется следами влаги. Поэтому последующая очистка сводится к удалению из сырого продукта воды. Осушку SO_3 проводят в том же приборе (узлы *Б* или *В* на рис. 9) по одной из приведенных ниже методик.

а) Наиболее совершенная очистка основана на многократной перегонке препарата.

Приемник *3* с сырым продуктом отсоединяют от колбы *1*, запаивая трубку *2*. Далее сосуд *3* припаивают к ампулам *11—14* (рис. 9, *Б*), предварительно промытым хромовой смесью, азотной кислотой и тщательно высушенным. Для лучшего удаления влаги ампулы *11—14* вакуумируют до остаточного давления 0,005 мм рт. ст., после чего сужение *6* запаивают и при помощи магнитного ударника *4* разбивают капилляр *5*. Затем сосуд *3* нагревают до 55 °С и перегоняют SO_3 в ампулу *11*, при этом ампулы *12—14* подогревают до 40—45 °С так, чтобы SO_3 в них не конденсировался. По окончании перегонки сосуд *3* отпаивают в сужении *7*.

Далее из ампулы *11* продукт перегоняют при 55 °С в ампулы *12—14*, подогреваемые до 30 °С, чтобы конденсат оставался в них жидким. После

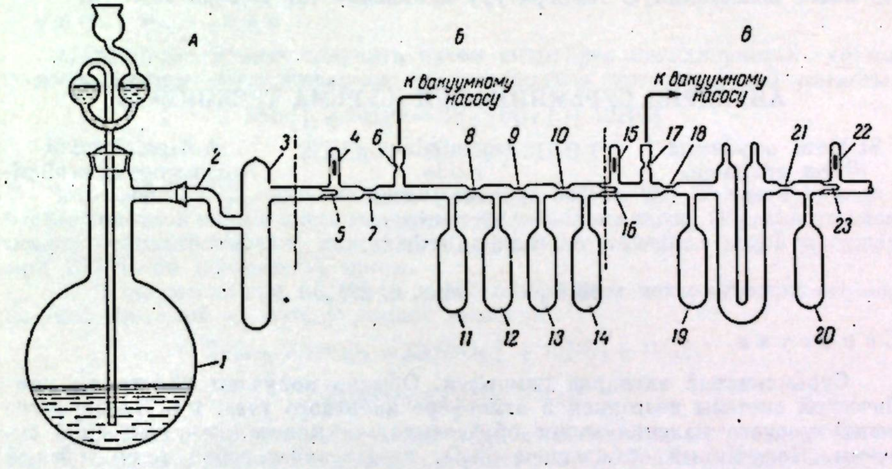


Рис. 9. Схема установки для получения серного ангидрида:

1 — круглодонная колба; *2* — газоотводная трубка; *3* — приемник для SO_3; *4, 15, 22* — магнитные ударники; *5, 16, 23* — запаянные капилляры; *6—10, 17, 18, 21* — сужения на газоотводных трубках; *11—14, 19, 20* — ампулы.

этого ампулу *11* с неперегнавшимся (полимеризованным) SO_3 замораживают смесью льда и соли, конденсат из ампул *12—14*, тщательно ополаскивая им стенки сосудов, переливают в ампулу *11* и снова перегоняют продукт. Такие операции повторяют 2—3 раза, пока в ампулах *12—14* не соберется конденсат, не полимеризующийся в течение нескольких часов.

Ампулу *11* с остатком β-SO_3 отпаивают в сужении *8*. Конденсат из ампул *13* и *14* переливают в ампулу *12* и при 45—50 °С перегоняют почти безводный SO_3 из ампулы *12* в ампулы *13* и *14*. Остаток в ампуле *12* замораживают и переливают в нее из ампул *13* и *14* конденсат, ополоснув им стенки ампул. После второй перегонки ампулу *12* отпаивают в сужении *9*. Аналогично проводят перегонку из ампулы *13* в ампулу *14*.

Таким путем можно получить 400—500 г серного ангидрида *, соответствующего реактиву квалификации х. ч. Препарат имеет постоянную точку плавления (16,79 ± 0,02 °С) и устойчив в течение многих месяцев при хранении при температуре выше +17 °С.

б) Можно также проводить обезвоживание SO_3 упрощенным методом с помощью P_2O_5.

---

* Кондратьев С. Н., Кузнецов — Фетисов Л. И. ЖНХ, 1958, т. 3, № 10, с. 2240.

К сосуду *3* с SO_3 вместо ампул *11—14* припаивают ампулы *19* и *20*, соединенные широкой U-образной трубкой с сухим P_2O_5 (рис. 9, *В*). Прибор вакуумируют до остаточного давления 10^{-5} мм рт. ст. и сужение *17* запаивают. Затем капилляр *16* разбивают магнитным ударником *15* и при 55 °С перегоняют SO_3 в ампулу *19*, после чего сосуд *3* отпаивают в сужении *18*. Далее SO_3 испаряют при 25—30 °С из ампулы *19* в ампулу *20*, охлаждаемую до 0 °С. Затем SO_3 перегоняют обратно в сосуд *19* и повторяют операцию несколько раз. Наконец, собирают SO_3 в ампулу *20*, которую запаивают в сужении *21*, и в таком виде хранят. Если SO_3 нужно отобрать в другой сосуд, то магнитным ударником *22* разбивают тонкостенный капилляр *23* и, нагревая ампулу *20*, перегоняют продукт.

Внешне препарат не отличается от полученного предыдущим методом, но имеет непостоянную температуру плавления (от 12,8 до 16,9 °С).

АНГИДРИД СУРЬМЯНИСТЫЙ (СУРЬМА ТРЕХОКИСЬ)

Stibium oxydatum Flores antimonii	Antimonious oxide Antimony oxide Antimonious acid anhydride	Antimontrioxid Antimonigsäureanhydrid

Sb_2O_3 Мол. в. 291,50

Свойства

Сурьмянистый ангидрид диморфен. Обычно получают кристаллы ромбической системы возгонкой в атмосфере инертного газа, при температуре темно-красного каления могут образовываться кристаллы кубической системы. Полученный осаждением Sb_2O_3 представляет собой тонкий белый порошок пл. 5,67 г/см³. При нагревании препарат желтеет, при остывании снова становится белым. При 655 °С плавится в желтоватую или серую жидкость, которая при охлаждении затвердевает в белую, асбестоподобную массу с шелковистым блеском. При более высокой температуре (без доступа воздуха) сурьмянистый ангидрид возгоняется. Т. кип. 1425—1550 °С.

Реактив очень мало растворим в воде, этиловом спирте и разбавленных кислотах. Хорошо растворим в концентрированной соляной кислоте, в дымящих азотной и серной кислотах, а также в растворах щавелевой и винной кислот.

Приготовление

Препарат реактивной чистоты можно получить путем гидролиза треххлористой сурьмы с последующим обезвоживанием образовавшейся метасурьмянистой кислоты:

$$2SbCl_3 + 3Na_2CO_3 + H_2O = 2HSbO_2 + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$$

$$2HSbO_2 = Sb_2O_3 + H_2O\uparrow$$

Раствор 230 г $SbCl_3$ (приготовление см. стр. 351) в смеси 200 мл HCl (пл. 1,19) и 200 мл воды медленно вливают в кипящий раствор 1 кг $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (ч.) в 5 л воды. Смесь кипятят около 30 мин до полного удаления CO_2, затем жидкость осторожно сливают. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, многократно промывают горячей водой до полного отсутствия Cl^- в промывных водах и сушат при 150 °С до постоянной массы.

Выход 140 г (95%).

АНГИДРИД СУРЬМЯНЫЙ (СУРЬМА ПЯТИОКИСЬ)

Acidum stibicum anhydricum	Antimonic acid Antimony pentaoxide	Antimonpentoxid Antimonsäureanhydrid

Sb_2O_5 Мол. в. 323,50

Свойства

Бледно-желтый порошок пл. 3,78 г/см³. Мало растворим в воде (0,186% при 15—20 °С). Раствор показывает кислую реакцию на лакмус. Растворим в соляной кислоте и растворе гидроокиси калия. При 300 °С теряет кислород и переходит в Sb_2O_4.

Приготовление

1. Препарат можно получить путем гидролиза пятихлористой сурьмы с последующим обезвоживанием образовавшейся ортосурьмяной кислоты:

$$2SbCl_5 + 8H_2O = 2H_3SbO_4\downarrow + 10HCl$$

$$2H_3SbO_4 = Sb_2O_5 + 3H_2O\uparrow$$

Выливают $SbCl_5$ (приготовление см. стр. 348) в 20—25-кратное количество холодной воды и смесь выдерживают несколько часов. Образовавшийся осадок отфильтровывают, немедленно промывают холодной водой и сушат при 275 °С до постоянной массы.

2. Препарат можно получить также окислением металлической сурьмы азотной кислотой до метасурьмяной кислоты:

$$2Sb + 10HNO_3 = 2HSbO_3\downarrow + 10NO_2 + 4H_2O$$

$$2HSbO_3 = Sb_2O_5 + H_2O$$

Порошок металлической сурьмы обрабатывают при нагревании HNO_3 (пл. 1,40) до прекращения выделения окислов азота. Образовавшуюся жидкую кашицу выпаривают досуха и остаток осторожно нагревают (не выше 150 °С) до полного исчезновения запаха окислов азота.

АНГИДРИД ТЕЛЛУРИСТЫЙ (ТЕЛЛУР ДВУОКИСЬ)

Acidum tellurosum anhydricum	Tellurium dioxide	Tellurdioxid

TeO_2 Мол. в. 159,60

Свойства

Белый кристаллический порошок, пл. 5,67 г/см³. Т. пл. 732,6 °С (под давлением); при атмосферном давлении при 450 °С возгоняется. Очень мало растворим в воде ($6,7 \cdot 10^{-4}$% при 20 °С), растворим в сильных кислотах и растворах щелочей, нерастворим в NH_4OH.

Приготовление

1. Препарат можно получить обезвоживанием теллуристой кислоты, получаемой окислением теллура азотной кислотой *:

$$Te + 4HNO_3 = H_2TeO_3 + 4NO_2\uparrow + H_2O$$

$$H_2TeO_3 = TeO_2 + H_2O\uparrow$$

Теллур марки Т-1 растворяют в HNO_3 (пл. 1,35) при нагревании в течение 1 ч. Осадок TeO_2, содержащий непрореагировавший теллур, промывают

* Ревзин Г. В., Кузина В. А. ЖПХ, 1969, т. 42, № 7, с. 1456.

на фильтре дистиллированной водой до нейтральной реакции пробы фильтрата.

Влажный осадок TeO_2 растворяют в 10%-ном растворе NaOH, фильтруют и разбавляют фильтрат до концентрации Na_2TeO_3 не выше 100 г/л. Затем раствор нагревают до кипения и при перемешивании добавляют HNO_3 (пл. 1,10) до тех пор, пока pH раствора достигнет 3,5—4,0 и будет сохранять это значение в течение 10 мин. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают дистиллированной водой (около 2,5 мл H_2O на 1 г TeO_2) и сушат 2 ч при 150 °С.

Полученный препарат содержит 99,85—99,95% TeO_2; содержание примесей Na, Ag, Cu, Pb составляет $1 \cdot 10^{-2}$—$5 \cdot 10^{-3}$%, Se — $1 \cdot 10^{-3}$—$1 \cdot 10^{-4}$%.

2. Для получения значительных количеств TeO_2 можно использовать метод, основанный на анодном растворении теллура в 11 н. соляной кислоте *.

3. Предложен метод получения TeO_2 квалификации ч. д. а., основанный на окислении теллура нитратом калия или натрия **:

$$Te + 2KNO_3 = TeO_2 + 2KNO_2$$

$$TeO_2 + 2KOH = K_2TeO_3 + H_2O$$

$$K_2TeO_3 + 2HNO_3 = TeO_2 + 2KNO_3 + H_2O$$

При температуре реакции примесь селена испаряется в виде SeO_2.

Смешивают в ступке 200 г KNO_3 (ч.) и 100 г порошка теллура (марки Т-1). Смесь нагревают в фарфоровой чашке в муфельной печи при 400—430 °С (*не выше!*) в течение 1 ч. После охлаждения массу обрабатывают горячим (80—90 °С) раствором 90 г KOH в 900 мл воды для отделения непрореагировавшего теллура и примесей. Раствор теллурита калия отфильтровывают, нагревают до 100 °С и при перемешивании добавляют к нему порциями по 10—20 мл HNO_3 (пл. 1,18—1,20). Осаждение заканчивают, когда pH раствора достигнет 3,5—4,0 и будет сохраняться в течение 15—20 мин при 100 °С и интенсивном перемешивании.

Смесь охлаждают, осадок TeO_2 отфильтровывают, промывают на фильтре дистиллированной водой до удаления ионов NO_3^- (проба с дифениламином) и сушат 2—3 ч при 150—170 °С.

Выход 122 г (97,5%).

АНГИДРИД ТЕЛЛУРОВЫЙ (ТЕЛЛУР ТРЕХОКИСЬ)

Acidum telluricum anhydricum	Tellurium trioxide	Tellurtrioxyd

TeO_3 Мол. в. 175,60

Свойства

Оранжево-желтое аморфное вещество, пл. 5,075 г/см³ или серые кристаллы, пл. 6,21 г/см³. Реактив нерастворим в воде, разбавленных растворах щелочей и кислот. Крепкие растворы щелочей с трудом растворяют TeO_3 с образованием теллуратов.

---

* Рязанов А. И., Петренко Г. Д., Хлебородова Р. Т. Труды ИРЕА, 1966, т. 28, с. 321.

** Ревзин Г. В. В кн.: Методы получения химических реактивов и препаратов. М., изд. ИРЕА, 1972, т. 24, с. 91.

Приготовление

Препарат можно получить обезвоживанием теллуровой кислоты:

$$H_2TeO_4 = TeO_3 + H_2O\uparrow$$

Навеску теллуровой кислоты нагревают до постоянной массы при 160 °С, но не выше, так как при более высокой температуре образующийся TeO_3 распадается на TeO_2 и O_2.

АНГИДРИД ФОСФОРНЫЙ (ФОСФОР ПЯТИОКИСЬ)

Acidum phosphoricum anhydricum	Phosphorus pentoxide Phosphoric anhydride	Phosphorpentoxid Phosphorsäureanhydrid

P_2O_5 Мол. в. 141,94

Свойства

Снежно-белая рыхлая хлопьевидная масса, пл. 2,39 г/см³. Известны также другие модификации: стекловидная (пл. 2,737 г/см³) и кристаллическая (пл. 2,284 г/см³). Т. пл. 563 °С (под давлением); под атмосферным давлением при 347 °С возгоняется, при этом около 15% P_2O_5 конденсируется в бесцветные с алмазным блеском кристаллы моноклинной системы; остаток от возгонки затвердевает в стекловидную массу. При нагревании кристаллов до 440 °С получают аморфный P_2O_5, который при возгонке снова превращается в кристаллический.

Молекула P_2O_5 сильно полимеризована, и правильнее было бы писать формулу фосфорного ангидрида в виде $(P_2O_5)_n$. В интервале температур 670—1100 °С молекулярный вес фосфорного ангидрида отвечает формуле P_4O_{10}.

Фосфорный ангидрид жадно поглощает воду и расплывается на воздухе. Он отличный осушитель, давление водяного пара над ним составляет всего 0,00001 мм рт. ст. В воде растворяется с шипением и сильным разогреванием (*остерегаться разбрызгивания!*), образуя метафосфорную кислоту * HPO_3; с HBr дает бромокись фосфора, с HCl и PCl_5 — хлорокись фосфора:

$$2P_2O_5 + 3HBr = POBr_3 + 3HPO_3$$

$$2P_2O_5 + 3HCl = POCl_3 + 3HPO_3$$

$$P_2O_5 + 3PCl_5 = 5POCl_3$$

Очистка

Препарат, свободный от низших окислов, можно получить из технического продукта очисткой его путем возгонки. Очистку удобно проводить в приборе, изображенном на рис. 10. Прибор состоит из железной трубы *6* диаметром 36 мм с двумя отводами такого же диаметра. Труба огорожена двумя асбестовыми экранами *3* и нагревается печью *7*. В один из отводов трубы на асбестовой пробке вставляется стеклянный питатель *4*. Палочка *5* с поршнем может свободно передвигаться в пробке питателя, причем поршень довольно плотно прилегает к стенкам нижней части питателя.

Поставив поршень в нижнее положение (как показано на рисунке) и приподняв пробку, в питатель загружают P_2O_5 (техн.). Поднимая палочку

---

* Процесс гидратации P_2O_5 протекает в несколько стадий; см. Родионов Н. И. и Ходаков Ю. В. ЖОХ, 1950, т. 20, с. 1347.

5 и слегка постукивая по стенкам питателя, P_2O_5 ссыпают в трубу 6. Затем в трубу подают чистый кислород, предварительно высушенный концентрированной H_2SO_4, твердым KOH и P_2O_5 (техн.).

Возгоняемый в токе кислорода ангидрид собирают в банку 9, которую присоединяют на неплотно сидящей асбестовой пробке к отводу трубы. Кислород выходит из прибора через неплотности пробки. Для охлаждения

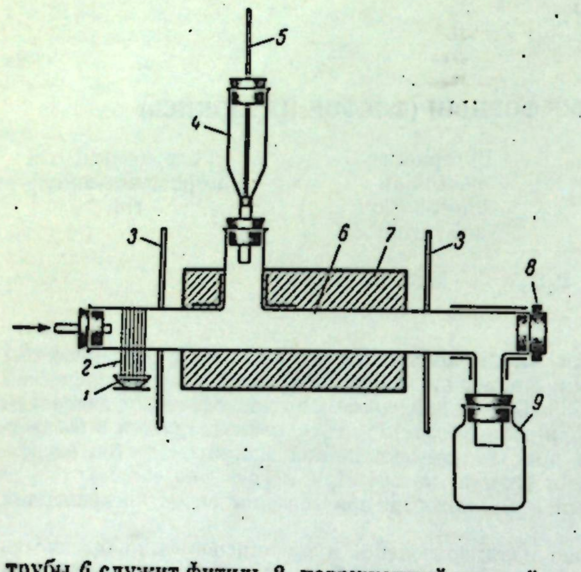


Рис. 10. Аппарат для возгонки фосфорного ангидрида:

1 — чашечка с водой; 2—охлаждающий фитиль; 3—асбестовые экраны; 4—питатель; 5 — стеклянная палочка с поршнем; 6—железная труба; 7 — печь; 8 — втулка; 9 — приемник.

трубы 6 служит фитиль 2, погруженный нижней частью в чашечку 1 с водой. Изредка открывают железную втулку 8 и скопившийся в конце трубы продукт железным скребком ссыпают в банку.

Если вести процесс непрерывно в течение 2 ч, то из 200 г исходного P_2O_5 (техн.) можно получить 70 г чистого препарата.

АНГИДРИД ХРОМОВЫЙ [ХРОМ(VI) ОКИСЬ, ХРОМ ТРЕХОКИСЬ]

Acidum chromicum	Chromium trioxide	Chromtrioxid Chromsäureanhydrid

CrO_3 Мол. в. 99,99

Свойства

Темно-красные блестящие кристаллы ромбической системы, расплывающиеся на воздухе. Пл. 2,70 г/см³. Реактив хорошо растворяется в воде (62,58% при 20 °С), при этом образуется раствор хромовой кислоты H_2CrO_4 (константы диссоциации $K_1 = 1{,}8 \cdot 10^{-1}$, $K_2 = 3{,}20 \cdot 10^{-7}$ при 25 °С). При нагревании препарат чернеет, при 196 °С плавится в красно-бурую жидкость. Выше 250 °С разлагается с отщеплением кислорода и образованием Cr_2O_3, при 435 °С разложение заканчивается. Хромовый ангидрид является очень сильным окислителем: может вызывать воспламенение бумаги, спирт также вспыхивает при соприкосновении с кристаллами CrO_3.

Приготовление

Хромовый ангидрид можно получить путем обработки раствора $K_2Cr_2O_7$ конц. H_2SO_4.

К раствору 300 г $K_2Cr_2O_7$ в 500 мл воды, нагретой до 75 °С, добавляют при перемешивании (*осторожно!*) 420 мл H_2SO_4 (пл. 1,84). Смесь сильно разогревается и после охлаждения выпадают кристаллы $KHSO_4$. Через 6—8 ч раствор сливают с кристаллов, нагревают его на водяной бане до 80—90 °С и при перемешивании добавляют еще 150 мл H_2SO_4 (пл. 1,84). Выпавшие мелкие кристаллы CrO_3 растворяют в минимальном количестве воды. Раствор упаривают до образования толстой пленки кристаллов и затем медленно охлаждают. Образовавшиеся крупные кристаллы CrO_3 отсасывают на фарфоровой воронке без бумажного фильтра, а маточный раствор снова упаривают до образования пленки кристаллов и кристаллизуют *.

Для удаления примеси H_2SO_4 кристаллы CrO_3, не промывая, переносят в банку с притертой пробкой и заливают их HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,40) так, чтобы жидкость полностью покрывала кристаллы. Время от времени смесь взбалтывают. Через 10—12 ч кислоту сливают. Наливают свежую порцию HNO_3 и повторяют промывку, как указано выше. Всего проводят три промывки. Затем кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера (не применяя бумажного фильтра), промывают 3 раза и сушат (*под тягой*) в чашке на песочной бане при 60—100 °С, часто перемешивая, особенно в конце сушки. Когда выделение белых паров HNO_3 прекратится и масса станет сыпучей и сухой, сушку продолжают в сушильном шкафу при 100 °С, после чего охлаждают в эксикаторе над H_2SO_4.

Выход 110—115 г (54—58%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. или ч. **.

АРГОН

Argon	Argon	Argon

Ar Ат. в. 39,95

Свойства

Бесцветный газ, пл. 1,3786 (по воздуху). При —185,87 °С переходит в жидкое состояние, при —189,4 °С затвердевает. При нормальных условиях 1 л аргона весит 1,78364 г. В воздухе содержится 0,93% Ar.

В лабораторных работах этот газ применяется для создания инертной среды. В продажу поступает в стальных баллонах (черный баллон с синей полосой и синей надписью «Аргон технический»).

Приготовление и очистка

Лабораторный метод получения аргона основан на выделении его из воздуха. Для этого кислород воздуха связывают раскаленной медью, затем газ осушают P_2O_5 и пропускают над раскаленным металлическим кальцием или магнием для связывания азота. Получается сырой аргон, содержащий примесь остальных инертных газов, азота и кислорода. Этот метод весьма трудоемок.

Очистка технического аргона может быть сведена к удалению примесей кислорода и азота. Газ пропускают через нагретую активированную медь

---

* Маточный раствор после второй кристаллизации целесообразно использовать в качестве хромовой смеси.

** Наивысшая чистота препарата не превышает 99,87% даже при длительном высушивании в вакууме при 70 °С с периодическим продуванием воздуха для удаления паров HNO_3.

5 Заказ 812

(см. разд. «Азот», приготовление, п. 2) и через металлический кальций при температуре 400—500 °С. Очищенный таким способом газ, содержащий лишь примесь других инертных газов, пригоден для большинства целей.

Значительные количества очень чистого аргона можно получить с помощью лабораторной установки производительностью несколько десятков литров Ar в 1 ч*.

БАРИЙ АЗОТНОКИСЛЫЙ (БАРИЙ НИТРАТ)

Barium nitricum	Barium nitrate	Bariumnitrat

$Ba(NO_3)_2$ Мол. в. 261,35

Свойства

Прозрачные или матовые кристаллы в форме октаэдров, растрескивающиеся при нагревании. Пл. 3,24 г/см³. Т. пл. 595 °С. Препарат несколько гигроскопичен. Растворим в воде (8,3% при 20 °С), нерастворим в этиловом спирте. Препарат следует сушить при температуре не выше 375 °С, выше этой температуры он начинает разлагаться.

Приготовление

1. Препарат квалификации х. ч. можно получить тщательной очисткой препарата ч. д. а. Растворяют при нагревании 50 г исходного $Ba(NO_3)_2$ в 200 мл дистиллированной воды, добавляют 0,5 г активного угля, кипятят непродолжительное время, фильтруют и охлаждают. Выпавшие кристаллы $Ba(NO_3)_2$ отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 100 °С.

Выход 28 г.

Из маточного раствора упариванием и кристаллизацией можно получить дополнительное количество менее чистого препарата.

2. Препарат реактивной чистоты можно получить, растворяя технический $BaCO_3$ в азотной кислоте:

$$BaCO_3 + 2HNO_3 = Ba(NO_3)_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

К раствору 100 мл HNO_3 (техн., пл. 1,36—1,40) в 450 мл воды вносят небольшими порциями $BaCO_3$ (техн.) до полного прекращения выделения CO_2 (около 150 г). Затем прибавляют еще 3—5 г $BaCO_3$ и 10 мл насыщенного раствора $Ba(OH)_2$ для осаждения примесей, кипятят 10—15 мин и фильтруют. К фильтрату добавляют HNO_3 (ч. д. а.) до слабокислой реакции и охлаждают раствор льдом. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством ледяной воды.

Выход около 150 г (80%). Препарат очищают перекристаллизацией, как указано в п. 1.

3. В раствор 100 г $Ba(NO_3)_2$ (ч. д. а.) вносят 0,5 г Na-ЭДТА **, затем приливают NH_4OH до установления pH в пределах 7,5—6,5. Раствор фильтруют и упаривают в кварцевой чашке до образования кристаллической пленки соли и охлаждают. Получается $Ba(NO_3)_2$ очень высокой чистоты *** (содержание Fe и тяжелых металлов менее $1\cdot10^{-5}$%, Ca^{2+} и Sr^{2+} — меньше $3\cdot10^{-4}$%).

---

* Фастовский В. Г., Ровинский А. Е. Зав. лаб., 1951, т. 17, № 5, с. 537.

** Динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.

*** Находнова А. П., Кривобок В. И. Труды ИРЕА, 1963, т. 25, с. 479.

БАРИЙ ГИДРООКИСЬ (ЕДКИЙ БАРИТ)

Barium oxydatum hydricum	Barium hydroxide Caustic barita	Bariumhydroxid

$Ba(OH)_2$ Мол. в. 171,35

$Ba(OH)_2\cdot8H_2O$ Мол. в. 315,48

Свойства

Безводный $Ba(OH)_2$ представляет собой блестящую белую кристаллическую массу, пл. 4,495 г/см³. Т. пл. 407—409 °С. При 450—650 °С $Ba(OH)_2$ переходит в BaO.

$Ba(OH)_2\cdot8H_2O$ — бесцветные кристаллы, пл. 2,18 г/см³. Реактив хорошо растворим в воде [3,75% безводного $Ba(OH)_2$ при 20 °С], растворимость увеличивается при нагревании. Раствор имеет сильнощелочную реакцию. Соприкасаясь с воздухом, он поглощает CO_2 и мутнеет в результате образования нерастворимого $BaCO_3$. При сушке над концентрированной H_2SO_4 гидроокись бария легко теряет 7 молекул кристаллизационной воды, полное обезвоживание достигается лишь при 120—150 °С. Плавится в кристаллизационной воде при 78 °С.

Приготовление

Препарат может быть получен взаимодействием хлористого бария с гидроокисью натрия:

$$BaCl_2 + 2NaOH = Ba(OH)_2 + 2NaCl$$

В раствор 180 г $BaCl_2\cdot2H_2O$ в 300 мл воды вносят 150—160 мл раствора NaOH (пл. 1,20). Смесь нагревают до кипения, дают отстояться 30 мин и фильтруют горячей в охлаждаемую фарфоровую чашку, содержащую 50 мл воды. Выпавшие кристаллы $Ba(OH)_2\cdot8H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 2 раза водой порциями по 4—5 мл.

Для очистки полученного влажного препарата 120 г его растворяют при 80—90 °С в 150 мл воды, добавляют 1,5 мл 3%-ной H_2O_2 и через 10 мин фильтруют. На следующий день выпавшие кристаллы $Ba(OH)_2\cdot8H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 1—2 мл воды и высушивают в атмосфере, свободной от CO_2 (например, в токе воздуха, пропущенного через поглотитель с твердым KOH или NaOH).

Выход 100 г (82%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Реактив хранят в банке, плотно закрытой резиновой или корковой пробкой.

БАРИЙ ОКИСЬ

Barium oxydatum	Barium oxide	Bariumoxid

BaO Мол. в. 153,34

Свойства

Серовато-белая пористая масса, легко растирающаяся в порошок. Иногда BaO получается в микрокристаллах кубической формы. Пл. 5,72—5,8 г/см³, т. пл. 1920 °С.

Окись бария жадно притягивает из воздуха влагу и CO_2, образуя $BaCO_3$. В последнее время BaO широко применяют как осушитель для газов, далеко превосходящий в этом отношении такие обычно используемые вещества, как CaO, $CaCl_2$ или алюмогель; влажный воздух, пропущенный через трубку с BaO, содержит всего $8,5\cdot10^{-6}$ мг/л H_2O.

Приготовление

1. Окись бария можно получить прокаливанием азотнокислого бария:

$$2Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

В шамотный тигель емкостью около 70 мл помещают 60 г растертого в ступке $Ba(NO_3)_2$ (ч.), закрывают тигель крышкой и ставят в электрическую тигельную печь, допускающую нагревание до 1000—1100 °С. Прокаливают (*под тягой!*) 30 мин для удаления влаги, затем нагревают до 800 °С, при этом препарат плавится. Медленно в течение 40—50 мин повышают температуру до 900 °С и, наконец, выдерживают тигель еще 20—30 мин при 1000—1100 °С для завершения реакции. Для охлаждения тигель помещают в эксикатор с твердым NaOH (с целью предохранения продукта от CO_2). Через 20—30 мин BaO возможно быстро переносят металлическим шпателем в плотно закрывающуюся банку *.

Выход 30—35 г. Полученный препарат обычно соответствует квалификации ч.

2. Препарат, содержащий до 99,9% BaO, может быть получен термическим разложением перекиси бария в вакууме **:

$$2BaO_2 \rightleftarrows 2BaO + O_2\uparrow$$

Реактив с содержанием BaO_2 95—97% сушат при 200 °С в течение 8—10 ч, затем переносят в никелевую лодочку, установленную в кварцевой трубке. Последнюю помещают в трубчатую печь и при помощи шлифов соединяют с вакуумной системой. После вакуумирования до остаточного давления 0,03—0,05 мм рт. ст. трубку с BaO_2 нагревают до 400 °С и выдерживают при этой температуре до прекращения бурного выделения кислорода. Затем температуру повышают до 500—600 °С и при этой температуре выдерживают реакционную трубку до тех пор, пока в ней снова не установится давление 0,03—0,05 мм рт. ст. Далее повышают температуру до 900—950 °С и после установления того же давления прокаливают препарат еще 5—6 ч. Затем трубку охлаждают в вакууме до комнатной температуры.

Содержание примесей в препарате зависит от чистоты исходной BaO_2.

БАРИЙ ПЕРЕКИСЬ

Barium peroxydatum	Barium peroxide	Bariumperoxid

BaO_2 Мол. в. 169,34
$BaO_2 \cdot 8H_2O$ Мол. в. 313,46

Свойства

Безводная перекись бария — белый порошок, пл. 4,96—5,36 г/см³. При температуре около 800 °С реактив теряет половину кислорода и переходит в BaO. При действии кислот образует соответствующую соль бария и перекись водорода.

Гидрат $BaO_2 \cdot 8H_2O$ — гексагональные чешуйки с жемчужным блеском, пл. 2,292 г/см³. Мало растворим в холодной воде (0,168% при 20 °С). При 130 °С $BaO_2 \cdot 8H_2O$ теряет 7,5 молекул воды; полное обезвоживание достигается только при температуре выше 200 °С (с частичным отщеплением кислорода).

---

* Не следует тщательно соскабливать препарат, плотно приставший к стенкам, так как он недостаточно чист.

** Находнова А. П., Кривобок В. И. Труды ИРЕА, 1963, т. 25, с. 461.

Приготовление

1. Перекись бария можно получить при взаимодействии хлористого бария и перекиси водорода:

$$BaCl_2 + H_2O_2 + 2NH_4OH = BaO_2 + 2NH_4Cl + 2H_2O$$

В раствор 100 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (ч.) в 250 мл воды* вносят 250 мл 30%-ной H_2O_2. Затем при перемешивании приливают 200 мл NH_4OH (ч. д. а., пл. 0,91). Дают смеси отстояться, после чего жидкость сливают. Осадок $BaO_2 \cdot 8H_2O$ декантируют 2—3 раза холодной водой, отсасывают на воронке Бюхнера и тщательно промывают (рекомендуется чередовать промывание на фильтре и декантацию). Промытый осадок сушат в фарфоровой чашке при 50—70 °С, изредка растирая его шпателем. Когда содержимое чашки превратится в рассыпчатую массу, повышают температуру до 75—80 °С. Высушенный препарат растирают в ступке и помещают в банку с притертой пробкой.

Выход 55—60 г препарата, содержащего 96% BaO_2. Чистота препарата зависит от качества исходных продуктов и степени промывания. Обычно получают BaO_2 квалификации ч. д. а. или ч.

2. Наиболее чистый препарат $BaO_2 \cdot 8H_2O$ можно получить из гидроокиси бария и перекиси водорода:

$$Ba(OH)_2 + H_2O_2 = BaO_2 + 2H_2O$$

Растворяют 8 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (х. ч.) в 340 мл воды, свободной от CO_2 (для получения такой воды дистиллированную воду кипятят продолжительное время и охлаждают в токе воздуха, свободного от CO_2). Раствор охлаждают до 0 °С и обрабатывают 10 мл 30%-ной H_2O_2 (ч. д. а.). Полученный белый блестящий чешуйчатый порошок $BaO_2 \cdot 8H_2O$ промывают 50 раз небольшими порциями воды, свободной от CO_2. Выход ~1,5 г (15—20%).

При использовании химически чистых исходных реактивов и при работе в специальном приборе **, позволяющем проводить все операции в отсутствие CO_2, удается получить препарат, содержащий после обезвоживания (см. п. 1) 99% BaO_2.

БАРИЙ СЕРНИСТЫЙ (БАРИЙ СУЛЬФИД)

Barium sulfuratum	Barium sulfide	Bariumsulfid

BaS Мол. в. 169,40

Свойства

Белый (иногда светло-серый или розоватый) кристаллический порошок с кристаллами кубической системы. Пл. 4,25 г/см³ (15 °С), т. пл. выше 2000 °С. Во влажном воздухе реактив постепенно разлагается с выделением H_2S, переходя в смесь $BaCO_3$, $Ba(OH)_2$ и $BaSO_4$:

$$BaS + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2S\uparrow$$

$$BaS + H_2O + CO_2 = BaCO_3 + H_2S\uparrow$$

$$BaS + 2O_2 = BaSO_4$$

В воде гидролизуется с образованием $Ba(HS)_2$ и $Ba(OH)_2$. На воздухе раствор разлагается, быстрее — при нагревании, окрашиваясь при этом в желтый цвет и выделяя H_2S.

---

* Вместо раствора хлористого бария можно взять насыщенный раствор 100 г $Ba(NO_3)_2$.

** Рейхштейн С. И. и Казарновский И. А., ЖФХ, 1932, т. 3, с. 86.

Приготовление

1. Препарат можно получить нейтрализацией гидроокиси бария сероводородом.

50 г растертого в порошок $Ba(OH)_2 \cdot H_2O$ (получаемого обезвоживанием $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ при 110 °C) загружают рыхлым слоем в широкую стеклянную трубку, расположенную горизонтально. Трубка должна иметь такие размеры, чтобы слой реактива занимал не больше половины сечения трубки. Через трубку пропускают (*под тягой*) H_2S; при этом масса сильно разогревается.

Влагу удаляют нагреванием в токе сероводорода, после чего, не прекращая тока H_2S, охлаждают трубку (можно также охлаждать в токе водорода).

Выход ~45 г. Продукт содержит 70—80% BaS.

2. Более чистый препарат получается восстановлением $BaSO_4$:

$$BaSO_4 + 4CO = BaS + 4CO_2$$

Растертый в порошок $BaSO_4$ (ч.) восстанавливают в трубчатой печи водородом или окисью углерода при 800—1000 °C в течение 2—3 ч.

Полученный препарат содержит 85—97% BaS.

БАРИЙ СЕРНОКИСЛЫЙ (БАРИЙ СУЛЬФАТ)

Barium sulfuricum	Barium sulfate	Bariumsulfat

$BaSO_4$ Мол. в. 233,40

Свойства

Снежно-белый порошок, пл. 4,5 г/см³. Реактив практически нерастворим в воде ($2,3 \cdot 10^{-4}$% при 18 °C, $3,9 \cdot 10^{-4}$% при 100 °C; ПР = $0,87 \cdot 10^{-10}$ при 18 °C) и кислотах. При 1580 °C $BaSO_4$ плавится и затем полностью улетучивается. Углем уже при 600 °C восстанавливается до сернистого бария. Восстановление водородом проходит при 900—1000 °C.

Приготовление

В горячий раствор 110 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ в 500 мл воды медленно вносят горячий раствор 45 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) в 240 мл воды. После кратковременного отстаивания проверяют полноту осаждения, добавляя несколько капель разбавленной H_2SO_4. Отстоявшийся раствор осторожно сливают с осадка и последний промывают декантацией горячей водой 5—6 раз. Затем осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают горячей водой до удаления Cl^- (проба фильтрата после добавления $AgNO_3$ должна оставаться прозрачной в течение 3—5 мин) и сушат при 50—70 °C. Сухой препарат растирают в ступке и просеивают через сито.

Выход 100 г (95%) препарата реактивной квалификации.

БАРИЙ УГЛЕКИСЛЫЙ (БАРИЙ КАРБОНАТ)

Barium carbonicum	Barium carbonate	Bariumkarbonat

$BaCO_3$ Мол. в. 197,35

Свойства

Микроскопические кристаллы гексагональной системы, пл. 4,33—4,43 г/см³. Т. пл. около 1740 °C (под давлением 90 бар). Реактив разлагается и теряет CO_2 лишь при 1450 °C, при 1100 °C давление CO_2 составляет всего 20 мм рт. ст. В воде даже при кипячении углекислый барий растворяется чрезвычайно мало ($1,41 \cdot 10^{-3}$% при 13 °C, ПР = $5,1 \cdot 10^{-9}$ при 18 °C). Несколько растворим в воде, содержащей CO_2, вследствие образования бикарбоната бария $Ba(HCO_3)_2$. Уже на холоду растворяется в растворах NH_4Cl и NH_4NO_3 с образованием комплексов.

Приготовление

1. Препарат можно получить, насыщая раствор $Ba(OH)_2$ двуокисью углерода:

$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 \downarrow + H_2O$$

Пропускают CO_2 в горячий раствор 320 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (ч. д. а.) в 2 л воды до тех пор, пока отфильтрованная проба жидкости не перестанет давать осадок при добавлении раствора Na_2CO_3. Выпавший $BaCO_3$ отсасывают на воронке Бюхнера, промывают и сушат при 100 °C.

Выход ~200 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Менее чистый препарат можно получить при взаимодействии углекислого натрия с азотнокислым барием:

$$Na_2CO_3 + Ba(NO_3)_2 = BaCO_3 \downarrow + 2NaNO_3$$

В горячий раствор 140 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (ч.) в 500 мл воды вносят при перемешивании горячий раствор 180 г $Ba(NO_3)_2$ (ч.) в 1600 мл воды. После введения всего количества $Ba(NO_3)_2$ в растворе должно оставаться ничтожное количество Na_2CO_3 [отфильтрованная проба раствора должна давать легкую муть при добавлении раствора $Ba(NO_3)_2$]. Смесь перемешивают, дают отстояться и промывают осадок горячей (70 °C) водой до удаления NO_3^- (проба с дифениламином)*. Осадок отстаивают на воронке Бюхнера и сушат при 100 °C.

Выход почти 100%. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

БАРИЙ УКСУСНОКИСЛЫЙ (БАРИЙ АЦЕТАТ)

Barium aceticum	Barium acetate	Bariumacetat

$Ba(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ Мол. в. 309,48

Свойства

Кристаллы моноклинной системы, легко выветривающиеся на воздухе. Пл. 2,02 г/см³. При 25—44 °C ацетат бария кристаллизуется с одной молекулой воды, выше 44 °C — безводный. Реактив хорошо растворим в воде. При нагревании выше 150 °C разлагается на карбонат бария и ацетон:

$$Ba(CH_3COO)_2 = BaCO_3 + (CH_3)_2CO \uparrow$$

Приготовление

Препарат получают нейтрализацией гидроокиси бария уксусной кислотой.

К 125 мл горячей 16%-ной CH_3COOH (ч.) присыпают $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (ч.) до нейтральной реакции на бромтимоловый синий (желто-зеленое окрашивание). Расход $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ составляет 55—58 г **. Затем к раствору

---

* Необходимо проверять на присутствие NO_3^- не только промывную воду, но и сам осадок, растворяя пробу его в соляной кислоте.

** $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ можно заменить $BaCO_3$ (38 г).

добавляют 2—3 г активного угля и кипятят несколько минут. Горячую смесь фильтруют и, добавив 2—3 капли CH_3COOH, фильтрат упаривают до тех пор, пока плотность раствора не станет равной 1,39 (при температуре кипения).

Раствор охлаждают до 20 °C, добавляют 100 мл этилового спирта, хорошо перемешивают и оставляют на 10—12 ч. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при комнатной температуре в течение суток (до исчезновения запаха спирта).

Выход 27—30 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. или ч.

БАРИЙ ХЛОРИСТЫЙ (БАРИЙ ХЛОРИД)

Barium chloratum | Barium chloride | Bariumchlorid

$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ Мол. в. 244,28

Свойства

Бесцветные блестящие пластинчатые кристаллы, пл. 3,097—3,106 г/см³. Т. пл. (безводной соли) 962 °C. Выше 100 °C $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ теряет кристаллизационную воду и поглощает ее вновь при хранении во влажном воздухе. Хорошо растворим в воде (26,3% при 20 °C), почти нерастворим в соляной кислоте. В абсолютном этиловом спирте теряет свою кристаллизационную воду, но сам почти не растворяется; нерастворим также в диэтиловом эфире.

Хлористый барий *ядовит*, как и все растворимые соли бария.

Приготовление

1. Препарат реактивной чистоты можно получить из технического продукта. Растворяют 665 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (техн.) в 1500 мл горячей воды, добавляют 30—40 мл 3%-ного раствора $Ba(OH)_2$ и 25 мл раствора $(NH_4)_2S$. Полученную смесь нагревают 20—30 мин до 80—90 °C, дают отстояться и фильтруют. Фильтрат упаривают до плотности 1,33 (при 30 °C) и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат при комнатной температуре.

Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Выход 100—120 г. Из маточного раствора, упаривая и охлаждая его, можно получить еще 80—85 г препарата ч. д. а. или ч. Общий выход 190—200 г.

2. Очистку препарата до высокой степени чистоты можно проводить по методике 3, приведенной для $Ba(NO_3)_2$ (см. разд. «Барий азотнокислый»).

БАРИЙ ХЛОРНОВАТОКИСЛЫЙ (БАРИЙ ХЛОРАТ)

Barium chloricum | Barium chlorate | Bariumchlorat

$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O$ Мол. в. 322,26

Свойства

Прозрачные кристаллы моноклинной системы, пл. 3,179—3,3 г/см³. Реактив хорошо растворим в воде (25,1% при 20 °C), растворим в ацетоне, мало растворим в этиловом спирте. При 120 °C хлорноватокислый барий теряет кристаллизационную воду, а при медленном нагревании до 250 °C разлагается на $Ba(ClO_4)_2$ и $BaCl_2$ (частично выделяется кислород):

$$4Ba(ClO_3)_2 = 3Ba(ClO_4)_2 + BaCl_2$$

При быстром нагревании разлагается со взрывом. В смеси с горючими веществами взрывается при ударе или нагревании. Поэтому обращаться с $Ba(ClO_3)_2$ следует осторожно!

Приготовление

Хлорноватокислый барий можно получить по методике, основанной на следующих реакциях:

$$(NH_4)_2SO_4 + 2KClO_3 = 2NH_4ClO_3 + K_2SO_4$$

$$2NH_4ClO_3 + Ba(OH)_2 = Ba(ClO_3)_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

В фарфоровой чашке растворяют 60 г $(NH_4)_2SO_4$ и 100 г $KClO_3$ в 300 мл горячей воды. При постоянном перемешивании раствор упаривают до консистенции жидкой кашицы и охлаждают. Полученную массу переносят в колбу и обрабатывают ее 1300 мл 80%-ного этилового спирта. Выпавший осадок K_2SO_4 отфильтровывают, промывают спиртом и от фильтрата отгоняют спирт. Остаток от перегонки *, содержащий NH_4ClO_3 (*осторожно! NH_4ClO_3 взрывчат!*) нагревают в фарфоровой чашке на водяной бане, добавляют 150 мл насыщенного раствора $Ba(OH)_2$ и нагревают (*под тягой*) до тех пор, пока перестанет ощущаться запах аммиака и жидкость приобретет явно выраженную щелочную реакцию, далее раствор выпаривают почти досуха. Остаток растворяют в пятикратном количестве воды. В полученном растворе осаждают избыток $Ba(OH)_2$, пропуская через раствор CO_2; осадок отфильтровывают. Фильтрат упаривают до начала кристаллизации и после охлаждения кристаллы препарата отсасывают на воронке с пористым стеклом и сушат их при 30—50 °C.

Выход ~100 г (~76% по $KClO_3$).

БАРИЙ ХРОМОВОКИСЛЫЙ (БАРИЙ ХРОМАТ)

Barium chromicum | Barium chromate | Bariumchromat

$BaCrO_4$ Мол. в. 253,33

Свойства

Желтый мелкокристаллический порошок, пл. 4,498 г/см³. В воде почти нерастворим (0,00034% при 20 °C, ПР = $1{,}2 \cdot 10^{-10}$ при 18 °C).

Приготовление

Препарат можно получить при взаимодействии двухромовокислого калия с хлористым барием в присутствии ацетата натрия:

$$K_2Cr_2O_7 + 2BaCl_2 + 2CH_3COONa + H_2O =$$
$$= 2BaCrO_4\downarrow + 2KCl + 2NaCl + 2CH_3COOH$$

К нагретому до 70—80 °C раствору 125 г $K_2Cr_2O_7$ (ч.) в 600—700 мл воды добавляют порциями (по 5—6 г) 60—65 г Na_2CO_3 (техн.) до слабощелочной реакции на фенолфталеин. Раствор фильтруют, фильтрат нагревают до 70—80 °C, подкисляют 10 мл 90%-ной CH_3COOH (ч.) и затем вливают в него горячий отфильтрованный раствор 250 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (ч.) в 600—700 мл воды. Проверяют полноту осаждения. Осаждение будет полным, если при добавлении к пробе отстоявшейся смеси раствора $BaCl_2$ не выпадает осадок. Далее смесь нагревают в течение 40—50 мин, раствор сливают, а осадок отсасывают на воронке Бюхнера и промывают горячей водой до

* Если к этому остатку добавить воды, то получается раствор хлората аммония NH_4ClO_3 реактивной квалификации.

полного отсутствия Cl^- в промывных водах (при добавлении к пробе фильтрата HNO_3 и $AgNO_3$ не должно быть помутнения). Влажный $BaCrO_4$ сушат при 130 °С, затем растирают (*под тягой*) и переносят в банку с притертой пробкой.

Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Выход 200 г (95%).

БОР ФТОРИСТЫЙ (БОР ФТОРИД)

Borum fluoratum Bor fluoride Borfluorid

BF_3 Мол. в. 67,81

Свойства

Бесцветный газ с удушливым запахом, сильно дымящий при соприкосновении с влажным воздухом. 1 л BF_3 при 20 °С весит 2,99 г. Т. пл. —128,5, т. кип. —101 °С. В присутствии влаги препарат разрушает стекло. Влажную лакмусовую бумагу окрашивает в красный цвет.

BF_3 применяется в органическом синтезе в газообразном состоянии или в виде прочного комплекса с этиловым эфиром $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$, представляющего собой бесцветную, темнеющую при хранении дымящую на воздухе жидкость с т. кип. 125 °С.

Приготовление

Фтористый бор можно получить при взаимодействии фтористого водорода с борным ангидридом *:

$$3CaF_2 + B_2O_3 + 3H_2SO_4 = 2BF_3\uparrow + 3CaSO_4 + 3H_2O$$

$$BF_3 + (C_2H_5)_2O = BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$$

Тонко растертую смесь 20 г B_2O_3 и 40 г CaF_2 помещают в сухую колбу Вюрца емкостью 500 мл. Колбу соединяют через форштос с охлаждаемым льдом приемником, содержащим 100 мл абсолютного диэтилового эфира. Приемник должен быть защищен хлоркальциевой трубкой. Из капельной воронки в колбу добавляют небольшими порциями 200 г H_2SO_4 (пл. 1,84, не ниже!), время от времени перемешивая содержимое колбы. Реакционная смесь разогревается до 70 °С и выделяется BF_3, который поглощается в приемнике эфиром. После введения всей кислоты колбу осторожно подогревают до 130 °С (большая часть BF_3 образуется при температуре около 100 °С).

Раствор BF_3 в эфире переливают из приемника (*огнеопасно!*) в сухую колбу Вюрца емкостью 150 мл и перегоняют, причем приемник должен быть защищен от влаги воздуха хлоркальциевой трубкой. Сначала на водяной бане отгоняют эфир (*осторожно!*), затем на песочной бане при 124—126 °С перегоняют жидкий комплекс фторида бора с эфиром $BF_3 \cdot (C_2H_5)_2O$.

Если же требуется получить чистый BF_3, то форштос прибора соединяют не с приемником, а с газометром и собирают газообразный BF_3 над ртутью **. Можно также собирать чистый BF_3 в приемнике, охлаждаемом жидким воздухом.

---

* Завгородний С. В. Усп. хим. 1937, т. 6, с. 178. О получении чистого BF_3 из тетрафторбората калия см. Раппопорт Ф. М., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения чистых газов. М., Госхимиздат, 1963, 419 с.

** Получение газообразного BF_3 целесообразнее проводить не в стеклянной, а в свинцовой колбе.

БРОМ

Bromum Bromine Brom

Br_2 Мол. в. 159,82

Свойства

Тяжелая жидкость, образующая темно-красные пары. Цвет жидкого брома в отраженном свете темно-фиолетовый, почти черный, в проходящем свете — темно-красный. Пл. 3,102 г/см³ (при 25 °С). Т. кип. 58,78 °С, при —7,3 °С затвердевает * в желто-зеленую массу с металлическим блеском (напоминающую по виду иод), которая при —252 °С становится бесцветной.

Бром хорошо растворим в этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе, бензоле и сероуглероде, хуже — в воде (3,10% при 20 °С). Растворим в соляной и бромистоводородной кислотах и растворах KBr. Насыщенный водный раствор брома (б р о м н а я в о д а) не замерзает даже при —20 °С. При нагревании бром выделяется из раствора. При действии на бромную воду солнечного света образуется HBr.

Бром *сильно ядовит*. Предельно допустимая концентрация брома в помещении составляет 0,002 мг/л. Пары брома в небольших концентрациях действуют на слизистую оболочку, вызывают слезотечение, кашель, головокружение, головную боль, кровотечение из носа. Более высокая концентрация вызывает удушье, бронхит.

При отравлении следует немедленно промыть глаза, нос и рот слабым раствором питьевой соды, пить горячее молоко или кофе. При попадании брома на кожу необходимо немедленно промыть пораженное место сначала большим количеством воды и затем многократно раствором $NaHCO_3$.

Приготовление

Работать с бромом следует только под тягой, в очках и перчатках.

1. Технический бром часто бывает загрязнен органическими примесями и почти всегда содержит хлор. Очистка его от органических примесей достигается перегонкой, для чего пригоден прибор, изображенный на рис. 11.

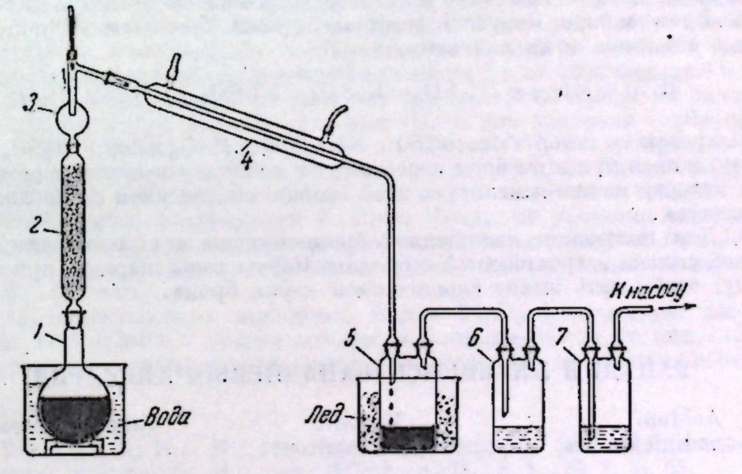


Рис. 11. Прибор для перегонки брома:

1 — круглодонная колба; *2* — колонка; *3* — одношариковая насадка; *4* — холодильник; *5* — приемник; *6*, *7* — поглотительные склянки.

---

* По Бэкеру (B a c k e r. J. Chem. Soc., т. 1923, с. 1223), бром, высушенный в течение 10 лет, имеет т. пл. —4,5 °С.

Все части прибора (включая термометр) должны быть соединены на шлифах, которые смазывают тальком (но не обычно применяемыми веществами, как вазелин, вазелиновое масло, вакуумная смазка и др.); использование резиновых или корковых пробок недопустимо, можно применять пробки из асбеста или стеклянной ваты (на жидком стекле в качестве связующего средства). Колонку *2* заполняют стеклянными бусами или кусочками стеклянной трубки диаметром 2—3 мм и длиной около 10 мм, а в поглотительные склянки *6* и *7* заливают 20%-ный раствор NaOH (или KOH). Во избежание переброса жидкости трубки в склянке *6* не должны быть погружены в раствор.

В колбу *1* емкостью 0,5 л помещают 1 кг технического брома и нагревают ее на водяной бане. Для облегчения перегонки отводную трубку склянки *7* соединяют со слабодействующим водоструйным насосом, ток пузырьков через поглотительную жидкость должен быть не слишком быстрый. Приемник *5* охлаждают льдом и собирают перегоняющийся бром при 56—61 °С. Выход 850 г.

Для очистки от хлора бром обрабатывают бромистоводородной кислотой:

$$Cl_2 + 2HBr = Br_2 + 2HCl$$

В склянку емкостью 1—1,5 л вносят 275 мл брома и постепенно при взбалтывании, порциями по 25 мл, приливают 48%-ную бромистоводородную кислоту, следя за тем, чтобы не было сильного разогревания. Приливание кислоты прекращают, когда смесь станет гомогенной. Расход кислоты составляет около 560 мл. За ходом растворения брома в бромистоводородной кислоте удобно наблюдать в проходящем свете. Применение механической мешалки значительно ускоряет растворение. В полученную однородную жидкость через воронку с длинной трубкой, доходящей почти до дна склянки, приливают 200—250 мл воды (порциями по 50 мл), при этом происходит расслоение жидкости. Нижний слой представляет собой чистый бром (225 г). Верхний слой подвергают перегонке в приборе, описанном выше, при этом получают еще 600 г брома. Остаток в колбе после отгонки брома перегоняют с целью регенерации бромистоводородной кислоты. При 115—123 °С отгоняется около 400 мл 38%-ной кислоты (пл. 1,34), при 123—124 °С — 150 мл 45%-ной кислоты и выше 124 °С 275 мл 48%-ной кислоты (пл. 1,48—1,49).

2. Бром можно получить взаимодействием бромистого калия с двуокисью марганца в кислой среде:

$$2KBr + MnO_2 + 2H_2SO_4 = K_2SO_4 + MnSO_4 + Br_2\uparrow + 2H_2O$$

Нагревают в реторте смесь 250 г KBr, 100 г MnO_2 и 200 г H_2SO_4 (конц.). Образующийся при этом бром перегоняют и собирают в охлажденном приемнике. Реторту можно заменить колбой Вюрца, соединенной с холодильником на шлифах.

3. Для получения насыщенной бромной воды в склянке с притертой пробкой сильно встряхивают 5 г брома с 100 мл воды, изредка приоткрывая пробку, чтобы дать выход скопившимся парам брома.

ВАНАДИЙ ПЯТИОКИСЬ (ВАНАДИЕВЫЙ АНГИДРИД)

Acidum vanadinicum	Vanadic acid anhydrous	Vanadinsäureanhydrid

V_2O_5 Мол. в. 181,88

Свойства

Оранжевый кристаллический порошок или красно-коричневатые кристаллы в форме игл, пл. 3,357 г/см³. Т. пл. 670 °С. Выше 700 °С реактив разлагается на VO_2 и O_2. В воде растворим очень мало (0,07% при 25 °С).

Приготовление

1. Пятиокись ванадия можно получить путем термического разложения ванадата аммония:

$$2NH_4VO_3 = V_2O_5 + 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$$

В фарфоровой чашке нагревают до 350—400 °С 131 г NH_4VO_3 (ч. д. а.) при частом энергичном перемешивании никелевым шпателем. Сначала масса чернеет вследствие образования VO_2, а после прокаливания в течение 1 ч черная окраска постепенно переходит в красную, характерную для V_2O_5. Прокаливание продолжают еще 1—2 ч, после чего отбирают пробу для определения полноты окисления V_2O_4. Для этого 1 г препарата растворяют в 10 мл 30%-ного раствора щелочи, при этом не должно получаться черного остатка. Если имеется черный остаток, то препарат растирают в ступке и прокаливают еще 20 мин, после чего снова проверяют полноту окисления.

Выход 100 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

Еще лучше проводить разложение высушенного при 250 °С NH_4VO_3 в вакууме при остаточном давлении 2—5 мм рт. ст. и 550 °С в течение 2—3 ч. Получается крупнозернистый препарат, не содержащий летучих примесей *.

2. Для получения V_2O_5 реактивной квалификации из технического продукта рекомендуется высокотемпературное хлорирование **. Образующуюся хлорокись ванадия переводят в ванадат аммония и, далее в V_2O_5:

$$V_2O_5 + 3C + 6Cl_2 = 2VOCl_3\uparrow + 3COCl_2$$

$$2VOCl_3 + 8NH_4OH = 2NH_4VO_3\downarrow + 6NH_4Cl + 4H_2O$$

$$2NH_4VO_3 = V_2O_5 + 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow$$

Смесь тонкоизмельченной (200 меш) пятиокиси ванадия (техн.) и каменноугольного пека, взятых в весовом отношении 1 : 5, брикетируют под давлением 5 бар в цилиндрики диаметром 10 мм и высотой 12 мм. Брикеты подвергают коксованию в кварцевой трубке при 600 °С в течение 12 ч***. Затем брикеты переносят в вертикально установленную кварцевую трубку *5* (рис. 12), обогреваемую печью *6* и соединенную аллонжем *7* с холодильником *8* и приемником *9*. Вытеснив воздух из аппарата двуокисью углерода из баллона *1*, брикеты нагревают в токе CO_2 2 ч при 150 °С для удаления сорбированной влаги. Затем повышают температуру до 300—350 °С и пропускают через трубку *5* ток хлора из другого баллона (расход 30 л/ч). Начало хлорирования замечается по образованию желтых паров хлорокиси ванадия $VOCl_3$, конденсирующихся в приемнике *9*. Пары $VOCl_3$, не успевшие сконденсироваться в приемнике, улавливаются в поглотительных склянках *10* и *11* с раствором NaOH. При навеске брикетов в 100 г хлорирование заканчивается через 50—60 мин.

После прекращения выделения паров $VOCl_3$ полученную хлорокись ванадия перегоняют с дефлегматором и холодильником (т. кип. 126,7 °С) для отделения твердых частиц унесенных примесей, оставляя в перегонной

---

* Вулих А. И., Кутолин С. А. Информ. бюл. Промышленность химических реактивов, М., изд. ИРЕА, 1965, т. 1, № 7, с. 55.

** Винаров И. В., Янкелевич Р. Г., Укрхим. ж., 1964, т. 30, № 5, с. 524.

*** При отсутствии каменноугольного пека можно смешать пятиокись ванадия с порошком древесного угля и патокой, смесь высушить при 120 °С и прокалить без доступа воздуха [Шека И. А., Янкелевич Р. Г. Укр. хим. ж., 1967, т. 33, № 10, с. 1011, 1040].

колбе в качестве кубового остатка 2—5% первоначального количества жидкости. Затем $VOCl_3$ гидролизуют водой и обрабатывают 20%-ным NH_4OH, взятым в избытке. Жидкость вместе с выпавшими кристаллами упаривают досуха и остаток прокаливают при 500—600 °С.

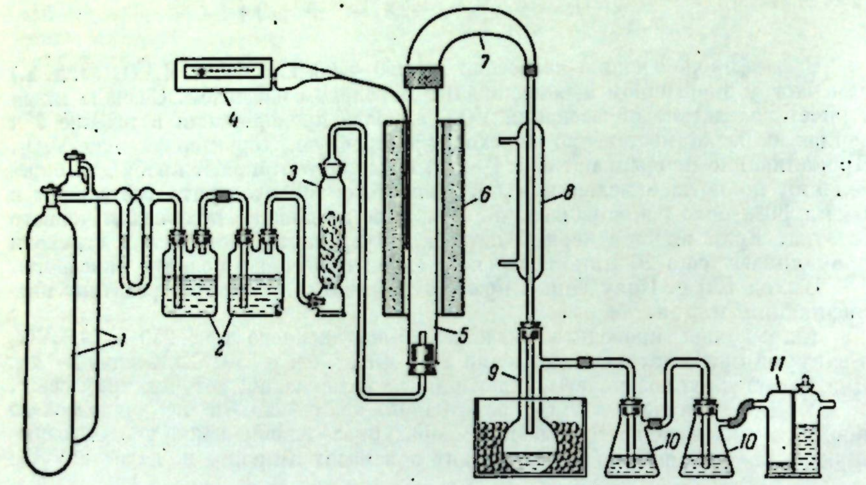


Рис. 12. Установка для получения чистой пятиокиси ванадия:

1 — баллоны с CO_2 и Cl_2; *2* — склянки с конц. H_2SO_4; *3* — брызгоуловитель; *4* — гальванометр, соединенный с термопарой; *5* — кварцевая трубка; *6* — трубчатая печь; *7* — аллонж; *8* — холодильник; *9* — приемник; *10, 11* — поглотительные склянки.

Выход чистого препарата около 86%. Содержание примесей: SiO_2 — 0,02%, Fe_2O_3 — 0,002%, Al_2O_3 — 0,0005%, $TiO_2 < 0,005\%$, $Sb_2O_3 \leqslant 0,0005\%$.

ВАНАДИЛ СЕРНОКИСЛЫЙ (ВАНАДИЛСУЛЬФАТ)

Vanadium oxysulfuricum	Vanadyl sulphate	Vanadylsulfat

$VOSO_4 \cdot 3H_2O$ Мол. в. 217,05

Свойства

Синий кристаллический порошок, расплывающийся во влажном воздухе. Пл. 2,21 г/см³ (при 22 °С). Хорошо растворим в воде (112,75 г в 100 г воды при 22 °С), мало растворим в этиловом спирте, диэтиловом эфире, нерастворим в бензоле и ксилоле. Выше 100 °С реактив теряет кристаллизационную воду и постепенно окисляется. При 520—530 °С, не плавясь, переходит в V_2O_5.

Приготовление

Сернокислый ванадил можно получить восстановлением пятиокиси ванадия сернистым ангидридом в присутствии серной кислоты *:

$$V_2O_5 + SO_2 + H_2SO_4 = 2VOSO_4 + H_2O$$

* Оносова С. П., Золотавин В. Л. ЖНХ, 1956, т. 1, № 9, с. 1972.

В термостойком стакане емкостью 1 л растворяют при нагревании 30 г NH_4VO_3 в 700—800 мл дистиллированной воды. Слегка охладив раствор, приливают к нему при перемешивании смесь 40 мл воды и 40 мл H_2SO_4 (пл. 1,84). После кратковременного отстаивания жидкости выпавший оранжевый осадок V_2O_5 отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 3—4 раза водой, подкисленной серной кислотой (5 мл H_2SO_4 пл. 1,84 на 1 л воды).

Осадок переносят в стакан, приливают 4 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) и 400—500 мл воды и нагревают. Через горячую суспензию пропускают SO_2 до получения прозрачного раствора чисто синего цвета. Раствор фильтруют через пористый стеклянный фильтр № 4 и фильтрат упаривают сначала на песочной бане до объема 100—120 мл, затем на водяной бане до начала кристаллизации. Выпадающие при охлаждении кристаллы отфильтровывают через пористый стеклянный фильтр № 1 или № 2, промывают 3—4 раза охлажденным этиловым спиртом (лучше абсолютным) для удаления свободной H_2SO_4, затем 2—3 раза диэтиловым эфиром. Соль сушат в эксикаторе над конц. H_2SO_4.

Выход 45 г (82%). Можно повысить выход, используя маточные растворы. Препарат содержит примесь NH_4^+; после однократной перекристаллизации из воды в препарате остаются лишь следы NH_4^+. Для получения хорошо образованных кристаллов следует строго соблюдать указанную кислотность.

ВАНАДИЛ ХЛОРИСТЫЙ [ВАНАДИЛХЛОРИД, ВАНАДИЙ(IV) ХЛОРОКИСЬ]

Vanadium oxychloratum	Vanadyl chloride	Vanadylchlorid

$VOCl_2$ Мол. в. 137,85

Свойства

Зеленые гигроскопические кристаллы, пл. 2,88 г/см³. Реактив растворим в воде с образованием синего или коричневого раствора.

Приготовление

Чистый раствор $VOCl_2$ можно получить, восстанавливая металлической ртутью раствор пятиокиси ванадия в соляной кислоте *:

$$V_2O_5 + 2Hg + 6HCl = 2VOCl_2 + Hg_2Cl_2\downarrow + 3H_2O$$

К горячему раствору 50 г NH_4VO_3 в 900 мл воды добавляют 100 мл HCl (пл. 1,05). Выпавший осадок V_2O_5 отфильтровывают и промывают горячей водой, подкисленной HCl.

В склянку, содержащую 4 л HCl (пл. 1,01—1,02), вносят половину полученного V_2O_5, добавляют 40 г (~3 мл) металлической ртути и встряхивают до тех пор, пока ртуть почти полностью не перейдет в белый осадок Hg_2Cl_2. Осадок отфильтровывают. Получают раствор $VOCl_2$, не содержащий посторонних ионов.

ВИСМУТ

Bismuthum	Bismuth	Wismut

Bi Ат. в. 208,98

Свойства

Белый с красноватым оттенком блестящий металл кристаллического строения (ромбоэдры), пл. 9,80 г/см³. В порошкообразном состоянии имеет черный цвет. Очень хрупок, не обладает ни ковкостью, ни тягучестью.

* Золотавин В. Л. ЖОХ, 1954, т. 24, № 3, с. 433.

Т. пл. 271,3, т. кип. 1560 °С. На воздухе почти не изменяется; в воде при доступе воздуха окисляется в окись, которая соединяется с двуокисью углерода воздуха, образуя углекислый висмут в виде блестящих игл. Висмут растворим в HNO_3, конц. H_2SO_4 и в царской водке, нерастворим в HCl и разб. H_2SO_4.

Приготовление

Металлический висмут легко получается при восстановлении окиси висмута водородом:

$$Bi_2O_3 + 3H_2 = 2Bi + 3H_2O$$

Bi_2O_3 (ч.) помещают слоем толщиной 5—8 мм в горизонтальную стеклянную трубку диаметром 15—20 мм. Трубку соединяют с прибором для получения чистого водорода. Вытеснив водородом воздух из трубки, нагревают ее до 240—270 °С и пропускают достаточно сильную струю водорода. При этом желтоватая Bi_2O_3 восстанавливается до металлического висмута в виде черного порошка. Трубку охлаждают в токе водорода. Расплавляя порошок и выливая плав в воду, можно получить металл в виде гранул.

ВИСМУТ АЗОТНОКИСЛЫЙ (ВИСМУТ НИТРАТ)

Bismuthum nitricum — Bismuth nitrate — Wismutnitrat

$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ Мол. в. 485,07

Свойства

Бесцветные кристаллы триклинной системы в форме призм, пл. 2,83 г/см³. При 75,5 °С плавится в кристаллизационной воде с образованием основной соли, при 150 °С полностью обезвоживается, а при 200 °С разлагается с выделением NO_2. В эксикаторе над КОН уже при обычной температуре теряет воду и HNO_3, переходя в основную соль.

При действии воды реактив гидролизуется с выпадением основной соли; в смеси с измельченным сахаром растворяется в воде значительно, почти не гидролизуясь (10%-ный раствор сахара может содержать до 6,49% висмута). Будучи растерт с равным количеством маннита, дульцита или сорбита до тестообразного состояния и затем залит водой, образует прозрачный раствор, из которого основная соль уже не выпадает.

При нагревании растворим в кислотах и глицерине, растворим в ацетоне (41,7 г соли в 100 г ацетона при 19 °С).

Приготовление

Препарат реактивной чистоты можно получить растворением металлического висмута в азотной кислоте:

$$Bi + 6HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$$

В раствор 30 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,40) в 30 мл воды, нагретый в фарфоровой чашке (*под тягой*) до 60—70 °С, вносят постепенно 25 г гранулированного висмута (ч.). Чашку закрывают стеклом, так как реакция протекает весьма бурно. По окончании реакции смесь фильтруют, собирая фильтрат в колбу, которую предварительно споласкивают HNO_3 (во избежание гидролиза). К оставшемуся в чашке нерастворенному металлу добавляют 20 мл HNO_3 (пл. 1,40) и 20 мл воды и нагревают до 60—70 °С. После того как металл почти полностью растворится, смесь фильтруют в колбу с ранее полученным раствором.

Раствор упаривают до тех пор, пока плотность его не станет равной 1,9 (при 65—70 °С) и охлаждают льдом при перемешивании. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат непродолжительное время при 40—45 °С. Из маточного раствора можно выделить еще дополнительное количество препарата, но менее чистого.

Общий выход 50 г (86%).

ВИСМУТ АЗОТНОКИСЛЫЙ ОСНОВНОЙ (ВИСМУТ НИТРАТ ОСНОВНОЙ)

Bismuthum subnitricum — Bismuth oxynitrate — Basisches Wismutnitrat

$BiONO_3$*

Свойства

Белый кристаллический порошок или чешуйки с перламутровым блеском. Пл. около 5,29 г/см³. Реактив нерастворим в воде и этиловом спирте. При взбалтывании с водой последний приобретает кислую реакцию. При 100 °С соль частично разлагается с выделением H_2O и HNO_3, при прокаливании переходит в Bi_2O_3.

Приготовление

1. Азотнокислый основной висмут можно получить путем гидролиза средней соли:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O \rightleftarrows BiONO_3\downarrow + 2HNO_3$$

В фарфоровой ступке растирают 50 г $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$, приливая постепенно 200 мл воды. Полученную кашицу переливают в банку, содержащую 1 л воды. Основная соль выпадает при этом только частично, так как реакция гидролиза обратима.

К реакционной смеси добавляют несколько капель метилового оранжевого и для нейтрализации большей части азотной кислоты приливают постепенно 200 мл NH_4OH (пл. 0,91), при этом раствор должен все время оставаться красным, т. е. pH раствора сохраняется ниже 3,0**. Только при этом условии удается освободиться от примеси Pb^{2+}, Ag^+, Cu^{2+} и Fe^{3+}. Дают смеси отстояться, промывают осадок 2—3 раза декантацией, затем отсасывают на воронке Бюхнера, промывают осадок на фильтре еще 5—6 раз холодной водой и сушат на воздухе.

Выход 25 г.

2. Можно получить очень чистый препарат, приливая из капельной воронки 20 мл насыщенного отфильтрованного раствора $Bi(NO_3)_3$ в 5%-ной HNO_3 в 500 мл кипящей воды. После отстаивания осадка жидкость декантируют, осадок фильтруют, промывают и сушат при температуре не выше 40—45 °С.

ВИСМУТ ОКИСЬ

Bismuthum oxydatum — Bismuth oxide — Wismutoxid

Bi_2O_3 Мол. в. 466,96

Свойства

Окись висмута существует в трех модификациях, кристаллизующихся в кубической, ромбической и тетрагональной системах. Кубическая модификация (пл. 8,20 г/см³) при 704 °С переходит в ромбическую (пл. 8,9 г/см³), которая существует в пределах между 704 и 820 °С. Тетрагональная модификация (пл. 8,55 г/см³) плавится при 860 °С. Получаемая обычными методами окись висмута представляет собой желтовато-белый порошок. Реактив нерастворим в воде, растворим в сильных кислотах.

---

* Основная соль в зависимости от условий получения имеет переменный состав, например $5Bi_2O_3 \cdot 4N_2O_5 \cdot 8H_2O$. Формула $BiONO_3$ приводится лишь для упрощения.

** Лучше, если pH пульпы не превышает 1,5—2,0.

Приготовление

Окись висмута легко получается прокаливанием азотнокислых солей висмута.

В фарфоровой чашке прокаливают 265 г основного азотнокислого висмута (ч. д. а.) в течение 3—4 ч при 400—500 °С. Отбирают пробу для определения полноты удаления NO_3^-. Для этого к 1—2 мл сернокислого раствора дифениламина * добавляют 0,1—0,2 г препарата, при этом в течение 1—2 мин не должно появляться синего окрашивания.

Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Выход 220—230 г.

ВИСМУТ ХЛОРИСТЫЙ (ВИСМУТ ХЛОРИД)

Bismuthum chloratum — Bismuth chloride — Wismutchlorid

$BiCl_3$ Мол. в. 315,34
$BiCl_3 \cdot 2H_2O$ Мол. в. 351,369

Свойства

Возогнанный $BiCl_3$ представляет собой снежно-белые с алмазным блеском кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Пл. 4,755 г/см³. Т. пл. 230, т. кип. 447 °С. Реактив разлагается водой с образованием хлорокиси висмута BiOCl. Растворим в этиловом спирте, ацетоне и соляной кислоте. При возгонке на воздухе образуется BiOCl (вследствие гидролиза под действием влаги воздуха). Гидрат $BiCl_3 \cdot 2H_2O$ — белая кристаллическая масса, чрезвычайно гигроскопичная.

Приготовление

1. Кристаллогидрат $BiCl_3 \cdot 2H_2O$ получают растворением окиси висмута в соляной кислоте:

$$Bi_2O_3 + 6HCl = 2BiCl_3 + 3H_2O$$

В фарфоровую чашку емкостью 1 л наливают 400 мл соляной кислоты (ч. д. а., 1,19), нагревают до 25—35 °С и постепенно вносят 200 г Bi_2O_3 (ч.). Через 30—40 мин получается прозрачный раствор хлористого висмута. Раствор упаривают на водяной бане при 75—85 °С до образования пленки кристаллов (приблизительно до 1/4 первоначального объема). По охлаждении из раствора выпадают мелкие кристаллы $BiCl_3 \cdot 2H_2O$, которые быстро отсасывают через воронку с пористой стеклянной пластинкой, а маточный раствор снова упаривают и кристаллизуют. Фильтрование следует проводить быстро ввиду сильной гигроскопичности гидрата. Без предварительной сушки препарат переносят в темную банку с притертой пробкой.

Выход ~220 г (75—80%).

2. Безводный препарат получают следующим образом. Солянокислый раствор $BiCl_3$ (приготовление см. п. 1) упаривают до тех пор, пока температура жидкости не достигнет 190 °С, затем охлаждают. Полученную массу дробят на куски, помещают в колбу с небольшим воздушным холодильником и быстро перегоняют (*под тягой*). Приемник должен быть защищен от атмосферной влаги хлоркальциевой трубкой. Вначале отгоняется небольшое количество соляной кислоты, затем температуру повышают до 445—447 °С и отгоняют чистый $BiCl_3$.

Выход 80%.

* Реактив готовят, растворяя 0,5 г дифениламина в смеси 100 мл H_2SO_4 (ч., пл. 1,84) и 20 мл воды.

ВОДА

Aqua — Water — Wasser

H_2O Мол. в. 18,02

Свойства

Бесцветная (в толстом слое голубоватая) прозрачная жидкость без запаха и вкуса. Пл. 1,000000 г/см³ при 4 °С, 0,997071 г/см³ при 25 °С. Т. пл. 0 °С; т. кип. воды сильно зависит от атмосферного давления.

Очистка

Воду для лабораторных целей готовят обычно путем перегонки природной воды, очистки ее от CO_2 и других примесей. Для ответственных физико-химических и аналитических исследований пользуются, как правило, дважды перегнанной водой («бидистиллатом»). Для перегонки лучше всего использовать аппаратуру из кварца.

1. Для разрушения органических примесей и связывания обычно присутствующих в воде ионов NH_4^+ и Cl^- рекомендуется добавить на каждый литр очищаемой воды 0,025 г $KMnO_4$, затем через 0,5 ч раствор 0,5—1 г алюмокалиевых квасцов и еще через 1 ч раствор 0,66 г Na_2HPO_4. Воду выдерживают 0,5 ч и отфильтровывают осадок. Фильтрат кипятят 10 мин и перегоняют с обычным холодильником, отбрасывая первую и последнюю фракции (10%) дистиллата.

Не рекомендуется всецело полагаться на перегонку как надежный способ получения дистиллированной воды удовлетворительного качества. Наиболее вероятными причинами загрязнений могут быть применение недостаточно чистой посуды в качестве приемника и часто имеющая место переброска воды в приемник при неравномерном кипении.

Поступающую в лабораторию дистиллированную воду следует испытывать на присутствие хлоридов и сульфатов. Необходимо всегда проводить контроль pH воды: при добавлении к 10 мл испытуемой воды одной капли фенолового красного окраска должна быть желтой или желто-розовой; при добавлении одной капли метилового красного окраска должна быть чисто желтой.

Простой и эффективный метод контроля чистоты дистиллированной воды, позволяющий установить факт переброски воды в приемник, предложен Д. Н. Финкельштейном*. Метод основан на исключительно высокой чувствительности к ионам двухвалентных металлов индикатора эриохром черный Т.

При добавлении 1 капли индикаторного раствора к 100 мл испытуемой воды и взбалтывании должна получиться сине-голубая окраска; примесь хотя бы одной капли водопроводной воды вызовет появление буроватой или малиновой окраски.

Индикаторный раствор готовят, растворяя 1 г солянокислого гидроксиламина и 0,25 г индикатора эриохром черный Т в 20 мл NH_4OH (пл. 0,91) и разбавляя после полного растворения этиловым спиртом до 50 мл.

Если совместить этот метод проверки с одновременным котролем pH, то можно надежно обеспечить должную чистоту дистиллированной воды.

2. Для очень ответственных работ (например, определение атомных весов элементов) воду очищают, перегоняя ее дважды с щелочным раствором $KMnO_4$ в стеклянной аппаратуре на шлифах. Затем дистиллат перегоняют третий раз из колбы стекла «пирекс» (еще лучше из кварцевой колбы) с оловянным холодильником, при этом все части прибора соединяют на шлифах или встык. Чистую воду собирают в колбу из иенского стекла, кварца или полиэтилена.

3. Есть указания **, что очень чистая вода, пригодная для измерений электропроводности, получается дробным вымораживанием дистиллированной воды. Первые порции льда наиболее чисты.

4. Для получения дистиллированной воды, не содержащей CO_2 (по ГОСТ 4517—65), воду кипятят 0,5 ч до выделения крупных пузырей. Затем

* Финкельштейн Д. Н., Борецкая В. А. Метод анализа минерального сырья. М., Госгеолиздат, 1958. См. с. 32.

** Эфраим Ф. Неорганическая химия. Ч. 1. М., Госхимиздат, 1932, См. с. 349.

воду охлаждают, при этом колбу закрывают пробкой с трубкой, которую соединяют со склянкой Тищенко, содержащей 20%-ный раствор NaOH или KOH.

5. Для получения дистиллированной воды без кислорода (по ГОСТ 4517—65) воду кипятят 2 ч, после чего охлаждают, закрыв колбу пробкой с газоотводной трубкой, которую соединяют со склянкой Тищенко, заполненной раствором пирогаллола.

Раствор пирогаллола готовят растворением 8 г пирогаллола в 100 мл воды (раствор А) и 120 г KOH в 80 мл воды (раствор Б). Перед применением растворы А и Б смешивают в отношении 1 : 6. Смешение проводят непосредственно в той склянке Тищенко, которая предназначена для поглотителя кислорода.

6. Значительно более совершенный способ очистки, пригодный для получения воды высокой чистоты, основан на использовании ионообменных смол. Применение смешанных смол (катионит + анионит) позволяет добиться удаления практически всех катионов и анионов и приготовить воду с удельным сопротивлением 20—24 МОм·см.

Можно, например, пропускать дистиллированную (или водопроводную) воду через колонку, содержащую смесь отечественных ионообменных смол КУ-2 и АВ-17, отсеянных от пылевидных частиц (<0,4 мм). Катионит КУ-2 предварительно многократно промывают 3—4%-ным раствором NaOH или KOH со скоростью 10 мл/мин для удаления органических примесей, затем 5%-ной HCl (х. ч.) для извлечения железа и, наконец, водой до нейтральной реакции фильтрата.

Для очистки значительных количеств дистиллированной воды (100 л/ч) ее пропускают через фильтр с активным углем БАУ, через две колонки с анионитом АВ-17, через две колонки с катионитом КУ-2 и через шесть колонок со смесью ионитов АВ-17 и КУ-2. Все колонки и коммуникации должны быть изготовлены из винипласта, полиэтилена или фторопласта-4*.

Содержание примесей Al, B, Fe, Ca, Cu, Mn, Mg, As, Pb, P, Se в очищенной с помощью ионообменных смол воде составляет 10^{-7} — 10^{-8}%, содержание F, Si, Cl менее $5 \cdot 10^{-6}$%. Особо чистую воду необходимо хранить в сосудах из фторопласта-4 или полиэтилена, но следует иметь в виду, что длительное хранение приводит к загрязнению воды **.

7. Дистиллированную воду удовлетворительного качества можно получить перегонкой в так называемых аптечных электрических дистилляторах***, хотя иногда наблюдается переброс воды в приемник.

ВОДОРОД

Hydrogenium | Hydrogen | Wasserstoff

H_2 Мол. в. 2,02

Свойства

Бесцветный газ без запаха и вкуса, горящий бледно-голубым пламенем. Сгущается в прозрачную жидкость пл. 0,07 г/см³, кипящую при —252,79 °С. При —257 °С жидкость затвердевает с образованием прозрачных кристаллов.

* Описание полупромышленной установки см. в ст. Быкова И. Г., Лашинкер С. М., Сурапова А. В. Информ. бюл. Промышленность химических реактивов, М., изд. ИРЕА, 1965, вып. 4, № 10, с. 28.

** Уместно напомнить здесь, что наиболее чистая вода (удельная электропроводность $\varkappa^{25} = 5{,}8 \cdot 10^{-8}$ ом$^{-1}$·см$^{-1}$) была получена Кольраушем в 1894 г. 42-кратной перегонкой воды под уменьшенным давлением в стеклянной аппаратуре, применявшейся для перегонки в течение 10 лет.

*** Эти дистилляторы имеются в продаже.

При нормальных условиях 1 л газа весит 0,08988 г. В жидкостях растворим очень мало; 1 объем этилового спирта растворяет 0,0695 объема H_2 (при комнатной температуре), 1 объем воды — 0,0214 объема H_2 (при 0 °С).

Многие металлы в раскаленном состоянии (Pd, Pt, Fe, Cu) поглощают значительные количества водорода. С кислородом при 180 °С соединяется медленно, при 600 °С — со взрывом. С фтором реагирует со взрывом на холоду и в темноте, с хлором энергично взаимодействует (вплоть до взрыва) только на солнечном свету. Вообще для водорода характерна пассивность на холоду (вызванная большой энергией связи молекулы H_2 — 104 ккал) и высокая активность при высокой температуре или наличии катализаторов.

Приготовление

1. В лабораторных условиях водород получают действием сравнительно активных металлов на серную или соляную кислоту:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

Чаще всего водород получают, действуя цинком на соляную или серную кислоты [1 объем HCl (пл. 1,19) на 1 объем воды или 1 объем H_2SO_4 (пл. 1,84) на 8 объемов воды]. Реакцию удобно проводить в аппарате Киппа. Если цинк очень чист, то выделение газа происходит медленно; для ускорения процесса добавляют несколько капель раствора $CuCl_2$ (при применении H_2SO_4 — несколько капель раствора $CuSO_4$). Медь выделяется на цинке и образует с ним гальваническую пару, в результате чего растворение цинка протекает более интенсивно.

При использовании недостаточно чистых цинка и кислоты выделяющийся водород может содержать примеси: фосфористый и мышьяковистый водород, сернистый ангидрид, закись и окись азота, двуокись углерода, азот, сероводород, кислород и углеводороды. Для очистки водород пропускают через раствор хромовой смеси [100 г $K_2Cr_2O_7$ и 50 г H_2SO_4 (пл. 1,84) в 1 л воды] или через щелочной раствор $KMnO_4$ с последующим осушением прокаленным $CaCl_2$ или P_2O_5. Очищенный таким способом водород содержит еще незначительную примесь воздуха. Для удаления кислорода, часто оказывающего вредное действие, газ пропускают через раскаленную стеклянную трубку, содержащую восстановленную медь * (см. разд. «Азот», приготовление, п. 2). В этом случае водород все время восстанавливает окислы меди и колонка может работать длительное время без регенерации реагента. Для очистки от примеси азота можно использовать метод 5, приведенный ниже.

2. Чистый водород, почти не содержащий примесей, можно получить электролизом раствора KOH. Для этой цели рекомендуется прибор **, схема которого показана на рис. 13.

Корпус электролитической ячейки представляет собой стеклянный цилиндрический сосуд *1* с прочно закрепленной крышкой *6*, изготовленной из органического стекла или пропарафиненного дерева. Крышку можно сделать разъемной из двух половин (для удобства крепления в ней трубки *5*). Для выхода кислорода в крышке просверливают небольшое отверстие. На никелевых проволоках к крышке подвешивают цилиндрические никелевые катод *2* и анод *4*; катод устанавливают в стеклянном колоколе *3* с газоотводной трубкой *5*.

Сосуд *1* на $^2/_3$ заполняют 30%-ным раствором KOH. К катоду и аноду подсоединяют, соответственно, отрицательный и положительный полюсы источника тока, поддерживая при помощи реостата силу тока в пределах 3—5 А.

* Можно также удалять кислород, помещая в газ на некоторое время губчатую платину или платинированный асбест. Однако этот метод рекомендуется лишь при небольшом содержании кислорода (до 5%), *иначе может произойти взрыв*.

** Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г. Брауера. Пер. с нем. М., Издатинлит, 1956, 895 с. См. с. 177.

Выделяющийся газ содержит кислород и капельки раствора щелочи. Брызги щелочи задерживаются стеклянной ватой, помещенной в расширение 7 газоотводной трубки. Для улавливания мельчайших капелек раствора щелочи в виде тумана газ можно пропустить через нагретую до 1000 °С кварцевую трубку * с чистым кварцевым песком (на рис. 13 не показано). Кислород удаляют, пропуская газ через трубку 8 с активированной медью (см. разд. «Азот», приготовление, п. 2). Затем водород осушают серной кислотой (пл. 1,75, не выше!), залитой в промывалку 9.

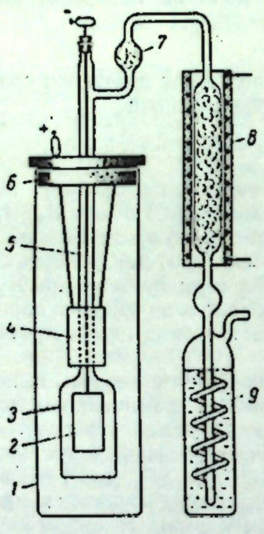


Рис. 13. Электролизер для получения водорода (или кислорода):

1 — стеклянный цилиндрический сосуд; 2 — катод; 3 — стеклянный колокол; 4 — анод; 5 — газоотводная трубка; 6 — крышка; 7 — расширение трубки, заполненное стеклянной ватой; 8 — трубка с активированной медью; 9 — промывалка.

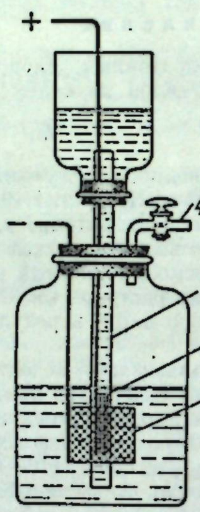


Рис. 14. Упрощенный электролизер для получения водорода:

1 — катод; 2 — анод; 3 — стеклянная трубка, разделяющая катодное и анодное пространство; 4 — отводная трубка для водорода.

Производительность электролизера составляет 3—4 л/ч чистого водорода. Можно параллельно соединять несколько электролитических ячеек **.

3. Упрощенный электролизер *** для электролиза 5—10%-ного раствора NaOH изображен на рис. 14. Железный анод 2 помещен внутри трубки 3. Катод 1 из железной или никелевой сетки окружает трубку 3. Выделяющийся водород, собираясь в банке, вытесняет избыток электролита в верхний сосуд и выходит через трубку 4 под давлением столба жидкости.

Для получения водорода электролизом можно воспользоваться также прибором, описанным в разд. «Кислород», п. 5.

---

* Воздух из трубки должен быть вытеснен водородом до начала нагревания.

** Для систематического получения больших количеств чистого водорода можно изготовить более совершенный электролизер с вентильными электродами из пористого никеля. См. Ксенжек О. С., Калиновский Е. А. и Кошель Н. Д. Зав. лаб., 1964, т. 30, № 2, с. 257.

*** Азихин К. И., Зав. лаб., 1933, т. 2, № 5, с. 47.

4. Для очистки водорода от O_2, N_2 и паров воды газ можно пропускать через нагретую до 550—600 °С фарфоровую трубку с магниевыми стружками *.

5. Эффективный метод очистки водорода от примесей, в частности от азота и инертных газов, основан на диффузии его через раскаленную пластинку из металлического палладия или из сплавов палладия с золотом или серебром. Схематично установка для очистки газа этим методом представлена на рис. 15. Водород, очищенный от примеси As и Sb щелочным раствором $KMnO_4$, вводят в палладиевую ампулу 1, расположенную в кварцевой трубке 3 и обогреваемую электропечью 2. Кварцевую трубку предварительно тщательно вакуумируют. Через стенку палладиевой ампулы в трубку диффундирует чистейший водород, содержащий не более 10^{-7}% азота и кислорода. Удобно пользоваться для термодиффузионной очистки водорода специальным аппаратом **, производительностью 35 л/ч.

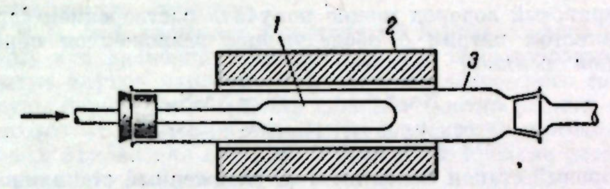


Рис. 15. Схема прибора для очистки водорода диффузией через палладий:

1 — палладиевая ампула; 2 — электропечь; 3 — кварцевая трубка.

Примечания. 1. При нагревании или поджигании водорода следует соблюдать большую осторожность ввиду возможности взрыва. Всегда необходимо предварительно отобрать пробу газа в пробирку и поджечь. Содержащий большое количество воздуха газ взрывается; более чистый — дает вспышку, сопровождающуюся резким звуком, чистый — загорается спокойно.

2. Для предохранения от проскакивания водородного пламени внутрь газовыделительного прибора применяют стеклянную трубку длиной 10 см и диаметром 10 мм, в которой помещено 10 кружков из мелкой проволочной сетки, плотно прилегающих к стенкам трубки и отделенных друг от друга комочками ваты. Трубка ставится между газовыделительным аппаратом и горелкой.

ВОДОРОД МНОГОСЕРНИСТЫЙ

—	Hydrogen polysulfide	Wasserstoffpolysulfid

H_2S_n

Свойства

Реактив представляет собой смесь нескольких многосернистых водородов (сульфанов) от H_2S_3 до H_2S_8. Это светло-желтая маслянистая жидкость с запахом, напоминающим хлористую серу и камфору. Пл. 1,71 г/см³. При

---

* Ключников Н. Г. Руководство по неорганическому синтезу. М., «Химия», 1965. 390 с. См. с. 104.

** Родина А. А., Дороничева Н. И. ЖПХ, 1965, т. 38, № 12, с. 902.

стоянии на воздухе постепенно разлагается с выделением H_2S и серы. Горит светло-синим пламенем. Примесь разбавленных кислот (особенно HCl) в значительной степени предохраняет многосернистый водород от разложения. Щелочи, напротив, вызывают его мгновенное разложение.

H_2S_n несколько растворим в воде. Полная растворимость препарата в бензоле (а также в хлороформе, толуоле, ксилоле) служит признаком его чистоты. Однако даже чистый препарат при стоянии в течение нескольких дней при 0 °C (или в течение суток при 20 °C) перестает полностью растворяться в бензоле. H_2S_n обесцвечивает лакмусовую бумажку и раствор индиго, но на воздухе окраска восстанавливается. Совершенно сухой препарат можно хранить в запаянной трубке, если же он влажен, то постепенно идет разложение с выделением газов, что приводит к разрыву трубки. Фракционированной перегонкой сырого H_2S_n в вакууме можно получить H_2S_2 и H_2S_3.

Приготовление

Многосернистый водород можно получить растворением серы в расплавленном сернистом натрии с последующим разложением образовавшихся полисульфидов соляной кислотой *:

$$Na_2S + (n-1)S = Na_2S_n$$

$$Na_2S_n + 2HCl = H_2S_n + 2NaCl$$

В фарфоровый стакан емкостью 2 л, снабженный стеклянной мешалкой и термометром, помещают 500 г кристаллического сернистого натрия (ч.) и нагревают его на электрической плитке, пока соль не расплавится в своей кристаллизационной воде. В однородный плав при размешивании вносят в течение 3—4 ч небольшими порциями 250 г тонкого порошка серы, поддерживая температуру плава в интервале 70—90 °C. После введения всей серы смесь продолжают нагревать еще некоторое время, затем добавляют 400 мл горячей воды и перемешивают. Раствор переливают в нагретую склянку и, закрыв ее часовым стеклом, раствор охлаждают, затем плотно закрывают склянку резиновой пробкой и оставляют на двое суток.

Разложение полученной смеси полисульфидов проводят в фарфоровом стакане емкостью 4 л, помещенном в смесь льда и соли. В стакан наливают 700 мл HCl (ч., пл. 1,19), всыпают 150—200 г чистого толченого льда, пускают в ход мешалку и охлаждают смесь до —5 °C. Затем из капельной воронки в течение 4—5 ч по каплям (приблизительно 1 капля в секунду) приливают профильтрованный через вату раствор Na_2S_n, поддерживая температуру реакционной смеси в интервале от —4 до —5 °C. Если температура повысится, добавляют толченого льда, но не более 300—350 г.

По окончании реакции дают смеси отстояться, затем разделяют ее в делительной воронке, ополоснутой предварительно концентрированной соляной кислотой. Собирают нижний слой (тяжелое масло), промывают его соляной кислотой и переносят в темную склянку.

Выход ~200 г.

ВОДОРОД ПЕРЕКИСЬ (ПЕРГИДРОЛЬ*)

Hydrogenium peroxydatum	Hydrogen dioxide Perhydrol, Hydrogenperoxide	Wasserstoffperoxid Perhydrol

H_2O_2 Мол. в. 34,01

Свойства

Бесцветная густая жидкость, пл. 1,4649 г/см³ (при 0 °C). Т. кип. 80,2 °C при 47 мм рт. ст. По запаху напоминает азотную кислоту. Смешивается с водой, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром.

* Пергидролем называется ~30%-ный раствор H_2O_2.

Перекись водорода является очень слабой кислотой. Первая ступень диссоциации $H_2O_2 \rightleftarrows H^+ + HO_2^-$ характеризуется константой $K_1 = 2 \cdot 10^{-12}$ при комнатной температуре. H_2O_2 — сильный окислитель. В некоторых случаях может восстанавливать, например окись серебра восстанавливается перекисью водорода до металлического Ag:

$$Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2\uparrow$$

Высококонцентрированный препарат воспламеняет органические вещества; взаимодействие с MnO_2 сопровождается взрывом. Попадая на кожу, H_2O_2 вызывает жжение и зуд; кожа при этом белеет. После промывания пораженного места водой эти явления скоро исчезают.

При хранении перекись водорода разлагается на воду и кислород; стойкость ее увеличивается с разбавлением. Очень чистый препарат (с содержанием H_2O_2 выше 99,2%) за 1 год при 30 °C теряет всего 0,5—1% H_2O_2. Разложение перекиси водорода ускоряют щелочные примеси, соли тяжелых металлов, органические вещества.

Растворы H_2O_2 при хранении в стеклянной посуде извлекают из стекла щелочи, поэтому для хранения перекиси водорода целесообразно применять сосуды, покрытые внутри парафином. Вследствие возможного саморазложения H_2O_2 сосуды нельзя закупоривать слишком плотно (однако необходимо защищать препарат от попадания пыли). Не допускается применение корковых и резиновых пробок для сосудов, содержащих крепкие растворы H_2O_2 (выше 10%).

Продажная H_2O_2 всегда содержит значительное количество примесей («стабилизаторов»), добавляемых для замедления разложения. Это надо иметь в виду при использовании H_2O_2 для получения чистых веществ.

Приготовление

Разложение перекиси водорода может иногда носить характер взрыва! Поэтому отгонку воды при получении препарата высокой концентрации необходимо вести в приборах на шлифах в условиях совершенной чистоты и при точной нейтрализации исходных реагентов. Упаривать перекись водорода нужно порциями (не более 500 мл 3%-ного раствора). *Работу следует проводить в защитных очках и перчатках.*

Всеми способами, приведенными ниже, получают перекись водорода квалификации «медицинская».

1. Перекись водорода можно получить взаимодействием перекиси бария с серной кислотой:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + H_2O_2$$

К 100 мл 15—18%-ной H_2SO_4 (ч. д. а.) при охлаждении льдом постепенно прибавляют BaO_2 (ч. или ч. д. а.) в таком количестве, чтобы раствор сохранял еще слабокислую реакцию (около 40 г). Образовавшийся раствор перекиси водорода сливают с осадка $BaSO_4$. Если нужно, раствор концентрируют. Для этого к нему прибавляют соды до щелочной реакции и извлекают перекись водорода диэтиловым эфиром, причем последний должен быть чистым и перегнанным. Экстрагируют 4—5 раз, используя каждый раз 20 мл эфира. Эфирные вытяжки соединяют и упаривают на водяной бане (не выше 40 °C) и остаток выдерживают в эксикаторе над конц. H_2SO_4.

Таким путем получается 50%-ный раствор H_2O_2. Выход около 50%.

2. Концентрированный раствор препарата можно получить взаимодействием перекиси натрия с раствором серной кислоты:

$$Na_2O_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + H_2O_2$$

Небольшими порциями при энергичном перемешивании вносят 90 г Na_2O_2 в 500 мл 20%-ной H_2SO_4, охлаждаемой льдом так, чтобы температура смеси не поднималась выше 15 °C. Раствор выдерживают 12 ч и отфильтровывают от выделившихся кристаллов $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Фильтрат перегоняют порциями по 100 мл в вакууме (остаточное давление 5—10 мм рт. ст.) при температуре бани 60—65 °С (под конец при 85 °С); перегонку проводят в приборе на шлифах. Дистиллат собирают в два последовательно соединенных приемника, причем второй приемник охлаждают льдом. В первом приемнике собирается препарат с содержанием H_2O_2 выше 20% (выход 80%), во втором — с содержанием H_2O_2 ниже 3%. Для удаления следов хлора (обычно присутствующих в Na_2O_2) препарат перегоняют еще раз над твердым Ag_2SO_4, при этом получают 25%-ную H_2O_2. Дальнейшее концентрирование раствора H_2O_2 производят в вакуум-эксикаторе над конц. H_2SO_4 при комнатной температуре. В течение трех дней удается сконцентрировать 25%-ный раствор до 88%-ного, теряя при этом 19% имеющегося количества H_2O_2.

Разбавленные растворы H_2O_2 можно концентрировать также вымораживанием воды.

3. Для глубокой очистки продажной технической H_2O_2 используют ионообменный способ *.

К 1 л перекиси водорода добавляют смесь 10 г катионита КУ-2 и 15 г анионита АВ-17 и перемешивают жидкость с помощью магнитной мешалки в течение 15 мин (не более!), после чего жидкость отфильтровывают через беззольный фильтр. Полученная H_2O_2 очень чиста, в частности содержание нелетучих веществ составляет $1\cdot10^{-3}$%, сульфатов — менее $3\cdot10^{-4}$%, свободной кислоты — менее $1\cdot10^{-3}$%.

Ионообменные смолы, применяемые для очистки H_2O_2, предварительно подвергают специальной обработке. Смолу загружают в стеклянную колонку и промывают последовательно 10%-ной HCl (х. ч.) до отсутствия железа в фильтрате (проба с роданистым аммонием), дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата, ректификованным этиловым спиртом до получения бесцветного фильтрата и снова водой до исчезновения запаха спирта. Катионит выгружают и подсушивают на воздухе, а анионит дополнительно обрабатывают 5%-ным раствором Na_2CO_3 или NaOH (х. ч.) до полного отсутствия хлорид-ионов в фильтрате, затем дистиллированной водой.

ГИДРАЗИН (ДИАМИД)

Hydrazinum Hydrazine Hydrazin

N_2H_4 Мол. в. 32,05

Свойства

Бесцветная сильно дымящая на воздухе жидкость, пл. 1,012 г/см³ при 15 °С. При охлаждении затвердевает в кристаллы, которые плавятся при 1,5 °С. Т. кип. 113,5 °С при 761,5 мм рт. ст. и 56 °С при 71 мм рт. ст. Гидразин очень устойчив и распадается лишь при температуре выше 350 °С на азот и аммиак. Горит фиолетовым пламенем. Смешивается с водой и спиртами (метиловым, этиловым, пропиловым, бутиловым и амиловым).

N_2H_4 сильный восстановитель. Разрушает корковые пробки и резину. Горячие пары гидразина при соприкосновении с воздухом иногда взрываются. Пары гидразина раздражающе действуют на глаза и дыхательные пути.

Приготовление

Работу следует проводить под тягой в защитных очках. Нагревание гидразина и его перегонку проводят в токе азота.

Гидразин получают нагреванием гидразин гидрата с водоотнимающими средствами.

---

* Вулих А. М., Жердиенко Л. П., Казьминская В. А. Информ. бюл. Промышленность химических реактивов, М., изд. ИРЕА, 1965, т. 3, № 9, с. 13.

Смесь 82 г (78,5%-ного) гидразин гидрата (техн.) и 140 г NaOH нагревают до 100 °С и отделяют верхний гидразиновый слой от нижнего — раствора NaOH. Полученный раствор гидразина перегоняют в токе азота с колонкой со стеклянной насадкой, соответствующей приблизительно 12—15 теоретическим тарелкам.

При 108,5—109 °С отгоняется ~99,5%-ный N_2H_4, содержащий лишь небольшую примесь NH_3. При одной перегонке выход препарата составляет ~57%, при повторном проведении синтеза и использовании кубового остатка можно довести выход до 91% *.

ГИДРАЗИН ГИДРАТ

Hydrazinum hydricum Hydrazine hydrate Hydrazinhydrat

$N_2H_4\cdot H_2O$ Мол. в. 50,06

Свойства

Бесцветная малоподвижная, дымящая на воздухе жидкость со специфическим слабым запахом. Пл. 1,03 г/см³. Т. кип. 118,5 °С при 740 мм рт. ст. и 47 °С при 26 мм рт. ст. При охлаждении ниже —40 °С застывает. Реактив смешивается с водой и этиловым спиртом, не растворяется в диэтиловом эфире, хлороформе и бензоле. Гигроскопичен, на воздухе поглощает CO_2.

Гидразин гидрат имеет сильнощелочную реакцию; константы диссоциации его (как основания): $K_1 = 8{,}5\cdot10^{-7}$, $K_2 = 8{,}4\cdot10^{-16}$ при 25 °С. Сильный восстановитель. Разрушает стекло и резину. Горячие пары реактива при соприкосновении с воздухом взрываются. Пары гидразин гидрата раздражающе действуют на глаза и дыхательные пути; попадая на кожу, вызывают экзему.

Приготовление

Работу следует проводить под тягой в защитных очках. Нагревание гидразин гидрата и его перегонку проводят в токе азота.

Гидразин гидрат можно получить по методике, основанной на взаимодействии сернокислого гидразина и гидроокиси натрия:

$$N_2H_4\cdot H_2SO_4 + 2NaOH = N_2H_4\cdot H_2O + Na_2SO_4 + H_2O$$

В фарфоровый стакан емкостью 1 л, снабженный механической мешалкой, помещают 170 г сернокислого гидразина и 400 мл этилового спирта. При непрерывном перемешивании добавляют в течение 15 мин 90 мл 30—35%-ного раствора NaOH, перемешивают еще 1,5—2 ч и осадок сернокислого натрия отсасывают на воронке Бюхнера. Фильтрат (около 570 мл) переливают в колбу из стекла пирекс и отгоняют спирт (около 350 мл), нагревая на масляной бане до 100 °С.

Остаток охлаждают, переносят в колбу из серебра или нержавеющей стали, содержащую 300 г твердого NaOH, присоединяют серебряные (или из нержавеющей стали) насадку и холодильник и перегоняют в токе азота, собирая дистиллат в парафинированные склянки. При 70—110 °С отгоняется низкопроцентный гидразин, при 111—115 °С — раствор гидразина в гидразин гидрате (35—38 г). Определив содержание N_2H_4 в этой фракции, добавляют к ней необходимое количество воды для образования 100%-ного $N_2H_4\cdot H_2O$.

Выход 37—40 г (~60%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

---

* Bock H. Z. anorg. allg. Chem., 1958, Bd. 293, № 5—6, S. 267.

ГИДРАЗИН СЕРНОКИСЛЫЙ (ГИДРАЗИН СУЛЬФАТ)

Hydrazinum sulfuricum | Hydrazine sulfate | Hydrazinsulfat

$N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ Мол. в. 130,12

Свойства

Бесцветные кристаллы ромбической системы, пл. 1,378 г/см³. Т. пл. 254 °С (с разл.). Реактив растворим в воде (2,95% при 22 °С), нерастворим в этиловом спирте. Сильный восстановитель. *Очень ядовит.*

Приготовление

1. Сернокислый гидразин можно получить окислением мочевины раствором гипохлорита натрия с последующей обработкой полученного гидразина серной кислотой *:

$$NH_2CONH_2 + NaOCl + NaOH = N_2H_4 + NaCl + NaHCO_3$$

$$N_2H_4 + H_2SO_4 = N_2H_4 \cdot H_2SO_4$$

Предварительно готовят (*под тягой*) раствор NaOCl, пропуская 70 г хлора (контролируется по привесу) в смесь 200 г льда и раствора 100 г NaOH (ч.) в 200 мл воды, при этом температура раствора не должна быть выше 5 °С.

В стакан из нержавеющей стали, снабженный механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, доходящей почти до дна, помещают 60 мл раствора NaOH (пл. 1,37—1,38). Стакан охлаждают смесью льда и соли, пускают в ход мешалку и вводят катализатор — концентрированный раствор 0,3 г $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (или 0,1 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$). При 0 °С вносят 15 г мочевины (техн.) (в расчете на 100%-ную), затем понижают температуру раствора до $-7 \div -5$ °С и постепенно добавляют 125 мл отфильтрованного раствора NaOCl, охлажденного до $-3 \div -5$ °С. Температура раствора даже в конце реакции не должна быть выше 10 °С. Раствор перемешивают еще 10 мин, затем очень медленно подогревают на водяной бане (на 2 °С в 1 мин) до 63—65 °С и дают охладиться до комнатной температуры. Дальнейшая обработка полученного раствора гидразина зависит от требований, предъявляемых к конечному продукту.

а) В фарфоровый стакан наливают 140 мл 50%-ной H_2SO_4 (ч.) и при сильном механическом перемешивании прибавляют из капельной воронки раствор гидразина, полученный выше, следя за тем, чтобы температура не повышалась более 40—50 °С. Раствору дают охладиться до 22—25 °С (*не ниже!*), осадок $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ отсасывают на воронке Бюхнера, промывают его три раза водой порциями по 10 мл и сушат на пергаменте при 50—70 °С.

Выход 19—23 г (60—70%) технического продукта.

б) Раствор гидразина переносят в колбу емкостью 300 мл, вносят 20 г перегнанного ацетона **, встряхивают 20—30 мин и полученный раствор перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 93—107 °С (ацетонгидразон).

К дистиллату добавляют 84 г 30%-ной H_2SO_4 (х. ч.), упаривают раствор на водяной бане до объема 60 мл, охлаждают и кристаллический осадок $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ отделяют, как указано при получении технического продукта.

Выход 15—16 г (~50%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

---

* Рекомендуемый в литературе метод Рашига, основанный на реакции $NaClO + 2NH_3 = N_2H_4 + NaCl + H_2O$, имеет существенные недостатки (большие объемы реагирующих растворов, необходимость регенерации NH_3).

** При этом образуется ацетонгидразон:
$N_2H_4 + (CH_3)_2CO = (CH_3)_2C{=}N{-}NH_2 + H_2O$

2. Если имеется чистый гидразин гидрат, то сернокислый гидразин легко получить следующим образом.

В фарфоровом стакане емкостью 1 л растворяют 145 мл H_2SO_4 (х. ч., пл. 1,84) в 500 мл воды. Раствор охлаждают до 20—25 °С и при перемешивании прибавляют постепенно 125 мл гидразин гидрата (ч.), следя за тем, чтобы температура раствора не поднималась выше 60 °С. Массу перемешивают в течение 1 ч и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат при температуре не выше 60 °С.

Выход 250 г (77%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

ГИДРАЗИН СОЛЯНОКИСЛЫЙ (ГИДРАЗИН ГИДРОХЛОРИД)

Hydrazinum hydrochloricum | Hydrazine chloride | Hydrazinchlorhydrat

$N_2H_4 \cdot 2HCl$ Мол. в. 104,97

Свойства

Октаэдрические или игольчатые бесцветные кристаллы. Пл. 1,42 г/см³. Т. пл. 198 °С, при более высокой температуре реактив разлагается. Хорошо растворим в воде (27,2% при 23 °С). Реактив *ядовит*.

Приготовление

1. Солянокислый гидразин можно получить обменной реакцией сернокислого гидразина с хлористым барием:

$$N_2H_4 \cdot H_2SO_4 + BaCl_2 = N_2H_4 \cdot 2HCl + BaSO_4 \downarrow$$

В кипящий раствор 50 г $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (ч. д. а.) в 150 мл воды приливают постепенно при перемешивании горячий раствор 93,9 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (ч. д. а.) в 150 мл воды, при этом выпадает осадок $BaSO_4$. Раствор с осадком кипятят несколько минут и оставляют в теплом месте (30—40 °С). После отстаивания жидкости проверяют полноту осаждения. Если при добавлении к пробе жидкости раствора $BaCl_2$ появляется осадок, то реакционный раствор снова нагревают и прибавляют по каплям раствор $BaCl_2$ до прекращения образования осадка. Если же в растворе имеются ионы Ba^{2+} (проба с H_2SO_4), их осаждают, прибавляя несколько капель разб. H_2SO_4. Раствор фильтруют и осадок на фильтре промывают водой. Фильтрат и промывные воды упаривают на водяной бане до начала кристаллизации и охлаждают. Выпавшие кристаллы $N_2H_4 \cdot 2HCl$ отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в эксикаторе над прокаленным $CaCl_2$.

Выход 35 г (86%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

Выпариванием маточного раствора можно получить еще некоторое количество препарата.

2. Если имеется чистый гидразин гидрат, то солянокислый гидразин легко получить следующим образом.

К 160 мл гидразин гидрата (ч.) приливают постепенно при перемешивании и охлаждении (температура не выше 60 °С) соляную кислоту (ч., пл. 1,19) до кислой реакции на конго красный. Расход кислоты составляет около 320 мл. Затем к раствору прибавляют ровно такое же количество соляной кислоты и оставляют на 8 ч при 20 °С. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 3 раза по 50 мл холодной водой и сушат при температуре не выше 40 °С.

Выход 180 г (52%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

ГИДРОКСИЛАМИН СЕРНОКИСЛЫЙ (ГИДРОКСИЛАМИН СУЛЬФАТ)

Hydroxylaminum sulfuricum | Hydroxilamine sulfate | Hydroxylaminsulfat

$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$ Мол. в. 164,14

Свойства

Белые кристаллы. Т. пл. 170 °С. Реактив растворим в воде (41,3% при 20 °С) и концентрированном водном растворе аммиака, нерастворим в этиловом спирте и диэтиловом эфире. Из водных растворов осаждается спиртом. Сильный восстановитель. Сернокислый гидроксиламин *ядовит*, раздражающе действует на кожу.

Приготовление

Работу следует проводить под тягой в резиновых перчатках.

Препарат можно получить по методике, основанной на следующих реакциях:

$$NaNO_2 + 2NaHSO_3 \longrightarrow NaON(SO_3Na)_2 + H_2O$$

$$2NaON(SO_3Na)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow 2HON(SO_3Na)_2 + Na_2SO_4$$

$$2HON(SO_3Na)_2 + 4H_2O \longrightarrow (NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4 + Na_2SO_4 + 2NaHSO_4$$

$$(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4 + 2(CH_3)_2CO + 2NaOH \longrightarrow$$

$$\longrightarrow 2(CH_3)_2C{=}NOH + Na_2SO_4 + 4H_2O$$

$$2(CH_3)_2C{=}NOH + 2H_2O + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4 + 2(CH_3)_2CO$$

В железную эмалированную кастрюлю емкостью 10—12 л загружают 345 г азотистокислого натрия (техн., в пересчете на 100%-ный препарат) и 5 кг льда. При энергичном размешивании быстро приливают 2,17 л 36%-ного раствора бисульфита натрия *, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 12 °С. Затем раствор подкисляют 32%-ной серной кислотой (техн.) при температуре не выше 0 °С до слабокислой реакции на конго красный. Расход кислоты составляет 620—625 мл. Полученный гидроксиламин дисульфонат натрия $HON(SO_3Na)_2$ подвергают гидролизу, нагревая реакционный раствор до кипения. Затем охлаждают до 30 °С, переливают раствор в колбу из термостойкого стекла емкостью 10 л, прибавляют 425 мл ацетона (ч.) и оставляют на 3 ч. После этого раствор подщелачивают 36%-ным раствором NaOH (техн.) до слабощелочной реакции на лакмус (расходуется 800—825 мл раствора щелочи), нагревают до кипения и отгоняют около 3 л дистиллата, содержащего ацетоноксим $(CH_3)_2C = NOH$. Для определения конца перегонки 5 мл дистиллата взбалтывают с 2 мл диэтилового эфира, отделяют эфирный слой и испаряют его на часовом стекле. Если на стекле не остаются кристаллы, то перегонку заканчивают. Отогнанный раствор ацетоноксима переливают в колбу емкостью 5 л, прибавляют 200 г H_2SO_4 (ч., в пересчете на 100%-ную кислоту) и кипятят 1 ч с обратным шариковым холодильником. Затем отгоняют ацетон, собирая около 1 л дистиллата (*огнеопасно!*). В оставшийся раствор вносят 10 г активного угля, кипятят 10 мин и фильтруют. Фильтрат упаривают до образования плотной пленки и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 50 мл этилового спирта и сушат при 40—45 °С.

Выход 250—260 г (60—63%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

---

* Бисульфит натрия в твердом состоянии не существует. Раствор $NaHSO_3$ получается при растворении в воде пиросульфита натрия $Na_2S_2O_5 + H_2O = 2NaHSO_3$.

ГИДРОКСИЛАМИН СОЛЯНОКИСЛЫЙ (ГИДРОКСИЛАМИН ГИДРОХЛОРИД)

Hydroxylaminum hydrochloricum | Hydroxylamine hydrochloride | Hydroxylaminchlorhydrat

$NH_2OH \cdot HCl$ Мол. в. 69,49

Свойства

Бесцветные кристаллы в виде игл, пл. 1,67 г/см³ (при 17 °С). Т. пл. 151°С (с разл.). Реактив хорошо растворим в воде (45% — при 17 °С; 66% — при 100 °С), растворим в абсолютном этиловом спирте (4,4% — при 20 °С), нерастворим в диэтиловом эфире. Сильный восстановитель, окисляется до N_2O. Реактив *ядовит*.

Приготовление

Препарат можно получить по способу, аналогичному для приготовления сернокислого гидроксиламина. Начальную стадию синтеза, кончая отгонкой ацетоноксима, ведут, как указано в предыдущей методике, дальнейший ход синтеза меняется.

К водному дистиллату ацетоноксима (приготовление см. в разд. «Гидроксиламин сернокислый») добавляют 900 мл соляной кислоты (х. ч., пл. 1,19) и кипятят 1 ч с обратным холодильником. Затем отгоняют ацетон, собирая около 1 л дистиллата. В оставшийся раствор вносят 10—15 г активного угля, кипятят 10 мин, фильтруют и фильтрат упаривают почти досуха до получения рассыпчатых кристаллов, после чего охлаждают. Кристаллы отфильтровывают от незначительного количества маточного раствора, хорошо отжимают, промывают 50 мл этилового спирта и сушат при 40—45 °С.

Выход 230—240 г (65—70%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

ЖЕЛЕЗО

Ferrum | Iron | Eisen

Fe Ат. в. 55,85

Свойства

Мягкий серый металл, пл. 7,86 г/см³. Т. пл. очень чистого Fe (содержащего не более 0,039% примесей) 1539 °С, по т. кип. в литературе приводятся различные данные: 2730, 2770, 3000, 3200 °С. Во влажном воздухе металл медленно окисляется. Растворим в HCl, H_2SO_4 и разбавленной HNO_3. При действии крепкой дымящей HNO_3 железо делается «пассивным», покрываясь пленкой окислов. При этом оно теряет способность растворяться в кислотах. Так называемое восстановленное железо представляет собой порошок серого цвета.

Приготовление

1. Железо в порошке можно получить восстановлением гидроокиси железа (III) водородом:

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2 = 2Fe + 6H_2O \uparrow$$

Высушенную при 110—120 °С и истертую в тонкий порошок $Fe(OH)_3$* (ч.д. а.) помещают тонким слоем в трубку из фарфора или тугоплавкого стекла, которую вставляют в электропечь.

---

* Вместо $Fe(OH)_3$ можно взять Fe_2O_3.

Пропуская чистый сухой водород, вытесняют из трубки воздух и затем, не прекращая тока водорода, нагревают постепенно трубку до температуры темно-красного каления. Восстановление ведут до тех пор, пока не перестанет образовываться вода (для испытания выходящие из трубки газы направляют на холодное стекло, если оно не запотевает, значит восстановление окончено. По окончании реакции трубку охлаждают в токе водорода и порошок железа переносят в банку с хорошо притертой стеклянной пробкой. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.; содержит 0,05—0,15% кислорода.

Применяемый для восстановления водород предварительно очищают, для чего пропускают его сначала через 1 н. раствор $Pb(CH_3COO)_2$, затем через 10%-ный раствор $CuSO_4$ и, наконец, для осушки — через конц. H_2SO_4.

Примечание. Важно соблюдать условия восстановления. Если трубка нагрета ниже температуры темно-красного каления, то получается пирофорное железо, которое, соприкасаясь с воздухом, немедленно раскаляется и окисляется. Наоборот, при нагревании выше температуры темно-красного каления вместо тонкого порошка получается спекшаяся масса.

2. Плавленое металлическое железо получают, восстанавливая Fe_2O_3 при 500 °C в трубке, как описано в п. 1, после чего температуру повышают до 1000 °C для спекания железа. Металл сплавляют вначале в атмосфере водорода, а затем, вторично, в вакууме (0,1 мм рт. ст.).

Чистота препарата зависит в первую очередь от чистоты окиси железа и водорода. Авторы метода указывают, что полученный таким путем препарат был исследован на присутствие 55 примесей, из которых были обнаружены O и S, а также следы C, P, N, H; в некоторых пробах обнаружены Cu, Si, Al, Be. Общее количество примесей составляло менее 0,010%.

3. Для получения чистейшего железа рекомендуется* растворить железо Армко в HCl (х. ч.) до получения раствора пл. 1,25—1,30. Выделяющийся при растворении H_2S (образующийся из примеси сульфидов) частично осаждает следы Cu и As. Раствор отфильтровывают и подвергают электролизу в течение 8 ч при напряжении 4 В и плотности тока 3 А/дм². При этом на катоде осаждаются Ni и Cu. Затем заменяют катод на пластинку или палочку чистого железа массой около 1 г и проводят электролиз в течение 12 ч при плотности тока 6 А/дм². Выделяется 15—20 г железа. Его прокаливают 24—72 ч в токе H_2 при 900 °C.

Полученный металл содержит 0,002—0,004% C, 0,003—0,005% O, $1 \cdot 10^{-5}$% S и N, 0,0001—0,004% P, As, Mn, Cu, Co.

ЖЕЛЕЗО(III) АЗОТНОКИСЛОЕ [ЖЕЛЕЗО(III) НИТРАТ]

Ferrum nitricum oxydatum	Ferric nitrate	Ferrinitrat Salpetersäures Eisenoxid

$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ Мол. в. 404,00

Свойства

Лиловые (в совершенно чистом виде — бесцветные) кристаллы моноклинной системы, пл. 1,684 г/см³. При 47,2 °C препарат плавится в своей кристаллизационной воде, образуя красную жидкость, которая при 50 °C теряет часть HNO_3 и при 125 °C кипит с дальнейшим разложением. Расплавленный препарат легко переохлаждается: при охлаждении до 21 °C он остается еще жидким. Хорошо растворим в воде (45,4% безводной соли при 20 °C). Хранить его следует в прохладном месте.

* Caron M., Chandron G. Rev. metallurgie. 1953, v. 50, № 12, p. 817.

Приготовление

Железо(III) азотнокислое можно получить при действии разбавленной азотной кислоты на металлическое железо:

$$Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

В круглодонную колбу *1* емкостью 1 л (рис. 16), помещенную на водяной бане, вставляют двугорлую насадку *2*, к которой присоединяют обратный холодильник *4*. Холодильник соединяют газоотводной трубкой с двумя поглотительными склянками *5* емкостью 200 мл каждая. Через вертикальное горло насадки *2* в колбу опускают стеклянную трубку *3* так, чтобы она доходила почти до уровня жидкости. Трубка служит для подвода в колбу воздуха. В поглотительные склянки *5* наливают по 60 мл HNO_3 (х. ч.). Склянки присоединяют к слабо действующему водоструйному насосу. Для соединений узлов прибора следует применять только резиновые пробки.

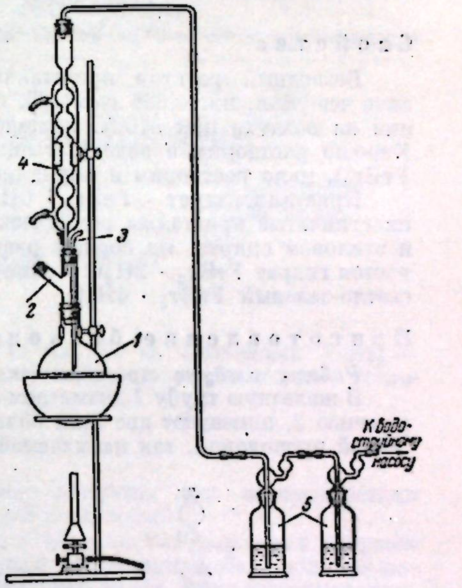


Рис. 16. Прибор для получения азотнокислого железа(III):

1 — круглодонная колба; *2* — двугорлая насадка; *3* — трубка для подвода воздуха; *4* — обратный холодильник; *5* — поглотительные склянки.

В колбу наливают 120 мл воды и 330 мл HNO_3 (х. ч., пл. 1,40)*, нагревают до 40—50 °C и небольшими порциями начинают вносить через боковое горло насадки мелкие железные стружки. Реакция идет 2—2,5 ч, в течение этого времени постепенно прибавляют 60 г железных стружек. Бурно выделяющиеся окислы азота просасываются через азотную кислоту в склянках *5* и растворяются в ней, при этом объем кислоты значительно увеличивается.

По окончании реакции жидкость из колбы *1* фильтруют в фарфоровую чашку. Раствор упаривают (*под тягой*) до образования на поверхности толстой пленки кристаллов и тотчас же приливают к нему из поглотительных склянок *5* 225 мл азотной кислоты, насыщенной окислами азота. Толстой стеклянной палочкой размешивают содержимое чашки, раздавливая приставшую к стенкам кристаллическую корку.

Чашку покрывают стеклом и раствор оставляют кристаллизоваться при температуре ниже 0 °C. Если на другой день кристаллы не появились, то в раствор бросают затравку (маленький кристаллик готового препарата) и оставляют еще на 3—4 ч на холоду. После этого маточный раствор сливают, а кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают их несколько раз небольшими количествами 20%-ной азотной кислоты (в общей сложности не больше 25—30 мл) и тотчас же переносят в сухую банку с плотно закрывающейся пробкой, которую заливают парафином.

* Для получения чистого препарата, необходимо пользоваться кислотой, не содержащей хлора. Если имеется только техническая кислота, содержащая 0,4—0,8% Cl^-, то, определив содержание хлора, добавляют 20%-ный раствор $AgNO_3$ с расчетом, чтобы после выпадения AgCl в кислоте оставалось ничтожное количество Cl^-, которое легко отделяется в процессе получения препарата. Кислоте дают отстояться и сливают с осадка AgCl.

Если процесс получения $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ повторяют, то вместо кислоты, насыщенной окислами азота, при кристаллизации можно использовать маточные растворы от предыдущего синтеза.

ЖЕЛЕЗО БРОМИСТОЕ [ЖЕЛЕЗО(II) БРОМИД]

Ferrum bromatum	Ferrous bromide	Eisenbromür Ferrobromid

$FeBr_2$ Мол. в. 215,66
$FeBr_2 \cdot 6H_2O$ Мол. в. 323,76

Свойства

Безводный реактив представляет собой желто-зеленые гигроскопические чешуйки, пл. 4,636 г/см³. Т. пл. 684 °С (под давлением). При нагревании на воздухе при 310 °С постепенно переходит в Fe_2O_3, отщепляя Br_2. Хорошо растворим в воде (насыщенный при 21 °С раствор содержит 52% $FeBr_2$), мало растворим в пиридине (0,49% при 25 °С).

Кристаллогидрат $FeBr_2 \cdot 6H_2O$ — светло-зеленые гигроскопические пластинчатые кристаллы ромбической системы, хорошо растворимые в воде и этиловом спирте. Из водных растворов при 90—100 °С выкристаллизовывается гидрат $FeBr_2 \cdot 2H_2O$ в сине-зеленых кристаллах, между 50 и 80 °С — светло-зеленый $FeBr_2 \cdot 4H_2O$.

Приготовление безводного $FeBr_2$

Работу следует проводить под тягой.

В железную трубу *1* диаметром 30—40 мм (рис. 17), обогреваемую электропечью *2*, помещают две (или больше) фарфоровые лодочки *3* с тонкой железной проволокой, так называемой «цветочной» (56 г). К одному из концов

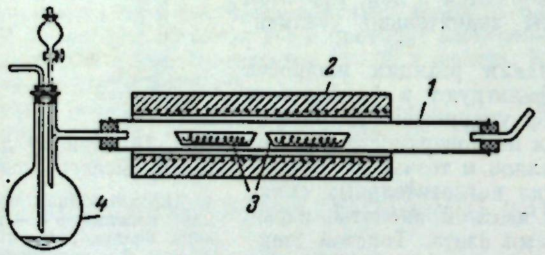


Рис. 17. Схема прибора для получения бромистого железа:

1 — железная труба; *2* — электропечь; *3* — фарфоровые лодочки с железной проволокой; *4* — колба Вюрца.

трубы присоединяют на асбестовой пробке колбу *4*, в которую вставлены трубка для подвода CO_2 и капельная воронка с бромом. Все пробки должны быть асбестовыми.

Трубу нагревают до 600—700 °С, вытесняют из нее воздух током сухого CO_2 и начинают редкими каплями прибавлять бром в колбу *4*, нагреваемую до 100—120 °С. Для успеха синтеза важно, чтобы CO_2 и Br_2 поступали в колбу медленно (реакция должна длиться 4—5 ч). Образующийся в фарфоровых лодочках препарат возгоняется и оседает на холодном конце трубы в виде желто-зеленых чешуек. Периодически добавление брома прекращают, его избыток вытесняют струей CO_2, и открывая пробку, выбирают из трубы накопившийся $FeBr_2$. Препарат переносят в банку с притертой пробкой.

Выход 80 г (37%).

Приготовление кристаллогидрата $FeBr_2 \cdot 6H_2O$

В колбу вносят 100 г чистых железных опилок и наливают столько воды, чтобы она покрыла опилки. Из капельной воронки постепенно при частом взбалтывании добавляют (*под тягой*) 250 г Br_2. Полученную смесь нагревают и отфильтровывают от избытка железа. Раствор $FeBr_2$, содержащий примесь $FeBr_3$, упаривают в *железной* чашке * до образования грязно-коричневой мутной (от основной соли Fe^{3+}) жидкости, добавляют 5—10 мл бромистоводородной кислоты и вновь нагревают. В результате восстановления $FeBr_3$ металлическим железом получается прозрачный зеленый раствор. Его выпаривают до появления кристаллической пленки, охлаждают и выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера.

Выход ~500 г (близок к 100%). Препарат хранят в банке, заполненной CO_2, для предохранения от окисления.

ЖЕЛЕЗО БРОМНОЕ [ЖЕЛЕЗО(III) БРОМИД]

Ferrum sisquibromatum	Ferric bromide	Eisenbromid Ferribromid

$FeBr_3 \cdot 6H_2O$ Мол. в. 403,67

Свойства

Тонкие темно-зеленые кристаллы. Т. пл. 27 °С. Безводный $FeBr_3$ — красно-бурые пластинчатые кристаллы, хорошо растворимые в воде, этиловом спирте и диэтиловом эфире.

Приготовление

Кристаллогидрат $FeBr_3 \cdot 6H_2O$ можно получить при взаимодействии металлического железа с бромом в присутствии воды.

В фарфоровой чашке нагревают смесь 18 г чистых железных стружек и 50 мл воды. Затем из капельной воронки постепенно добавляют (*под тягой*) 25 мл брома (79 г). Полученный раствор $FeBr_3$ фильтруют горячим, выпаривают в вакууме до начала кристаллизации и охлаждают при перемешивании. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и быстро переносят в плотно закрывающуюся банку.

Выход 83 г (60%).

ЖЕЛЕЗО(III) ГИДРООКИСЬ

Ferrum oxydatum hydricum	Ferric hydroxide	Eisenhydroxid Eisenoxidhydrat Ferrihydroxid

$Fe(OH)_3$ ** Мол. в. 106,87

Свойства

Обыкновенная гидроокись железа(III) представляет собой пористые кусочки, блестящие в изломе. Пл. 3,4—3,9 г/см³. В воде почти нерастворима ($4,8 \cdot 10^{-9}$% при 18 °С; ПР = $3,2 \cdot 10^{-38}$), но легко образует коллоидные растворы. Растворимость в кислотах зависит от «возраста» препарата: свеже-

* Или в фарфоровой чашке, поместив в раствор немного железных опилок или стружек.

** Формула условна, препарат содержит переменное количество воды.

7*

осажденная гидроокись хорошо растворима в неорганических и органических кислотах, постоявшая же некоторое время растворяется весьма трудно. При нагревании постепенно теряет воду, переходя в Fe_2O_3, при 500—700 °C происходит полное обезвоживание.

Активный гель $Fe(OH)_3$ (ферригель) — твердые зерна, блестящие в изломе; цвет от темного красно-бурого до черного с антрацитовым блеском.

Приготовление обыкновенной гидроокиси железа (III)

К раствору 200 г $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ч. д. а.) в 1 л дистиллированной воды, подогретому до 70 °C, при сильном перемешивании приливают из капельной воронки 5%-ный NH_4OH (ч. д. а.) до тех пор, пока реакционный раствор не приобретет слабый запах аммиака (всего около 500 мл). Выделившийся осадок $Fe(OH)_3$ промывают 2—3 раза теплой водой декантацией, затем отсасывают на воронке Бюхнера, взбалтывают с теплой водой и повторяют промывку и отсасывание до отрицательной реакции промывных вод на NO_3^- (проба с дифениламином). Влажный $Fe(OH)_3$ сушат при 110 °C и растирают в порошок.

Выход близок к 100%.

Приготовление ферригеля*

К 1%-ному раствору $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ приливают тонкой струей при сильном перемешивании 15—20%-ный раствор NH_4OH, взятый в очень небольшом избытке. Смесь перемешивают 3—5 мин и промывают гель декантацией водой до отрицательной реакции промывных вод на Cl^-. Отмытый гель отсасывают на воронке Бюхнера и сушат сначала при 30 °C (5—6 ч), затем длительное время при 50—60 °C (50—100 ч) и, наконец, при 100—110 °C (6—8 ч).

ЖЕЛЕЗО(II, III) ОКИСЬ (ЖЕЛЕЗА ЗАКИСЬ-ОКИСЬ, МАГНЕТИТ)

Ferrum oxydato-oxydulatum	Ferroso-ferric oxide Magnetic oxide of iron	Eisen oxyduloxyd Magneteisen

Fe_3O_4 Мол. в. 231,54

Свойства

Черный тяжелый порошок, пл. 5,1—5,18 г/см³. Т. разл. 1538 °C. Во влажном состоянии легко окисляется на воздухе до окиси Fe_2O_3. При действии небольших количеств кислоты образует Fe_2O_3 и раствор соли Fe^{2+}; продолжительное воздействие избытка кислоты приводит к полному растворению препарата с образованием солей Fe^{2+} и Fe^{3+}.

Гидрат $Fe_3O_4 \cdot 2H_2O$ — темно-бурый, иногда черный порошок. При нагревании до 300—400 °C теряет воду, при прокаливании на воздухе переходит в Fe_2O_3.

Приготовление

Препарат можно получить, осаждая щелочью смесь растворов солей Fe^{2+} и Fe^{3+}:

$$FeSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 8KOH = Fe_3O_4\downarrow + 4K_2SO_4 + 4H_2O$$

* Алексеевский Е. В., Белоцерковский Г. М., Плаченов Т. Г. Практические работы по химии защиты. М., Оборонгиз, 1940. 164 с. См. с. 42.

Раствор 25 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 25 г $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ в 500 мл воды вливают в 1 л кипящего 5%-ного раствора KOH. Выпавший осадок быстро промывают горячей водой декантацией, отсасывают на воронке Бюхнера, отжимают и сушат в атмосфере водорода над прокаленным $CaCl_2$ или над концентрированной H_2SO_4.

Состав полученного препарата приблизительно отвечает формуле гидрата $Fe_3O_4 \cdot 2H_2O$.

ЖЕЛЕЗО(III) ОКИСЬ

Ferrum oxydatum	Ferric oxide, Iron peroxide, Iron sesquioxide	Eisenoxid, Ferrioxid

Fe_2O_3 Мол. в. 159,69

Свойства

В зависимости от метода получения Fe_2O_3 представляет собой матовый или блестящий красный аморфный порошок, пл. 5,24 г/см³ (так называемая δ-модификация Fe_2O_3 имеет пл. 4,7 г/см³). Т. пл. 1565, т. возг. около 2000 °C. Окись железа очень мало растворима в кислотах; лучше всего растворяется в 16-кратном количестве кипящей смеси из 8 ч. H_2SO_4 и 3 ч. воды.

Приготовление

1. Окись железа можно получить прокаливанием азотнокислого железа:

$$4Fe(NO_3)_3 = 2Fe_2O_3 + 12NO_2\uparrow + 3O_2\uparrow$$

В большом фарфоровом тигле нагревают на электрической плитке (*под тягой*) 100 г $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ч. д. а.). Соль плавится, образуя бурую жидкость, которая при 121 °C начинает кипеть, выделяя HNO_3 и окислы азота. В процессе нагревания жидкость загустевает и, чтобы избежать толчков и разбрызгивания, ее часто, а начиная со 130 °C непрерывно, перемешивают фарфоровым шпателем. При этом она густеет, образуя пасту (без перемешивания жидкость внезапно затвердевает в сплошную массу). При 132 °C паста сразу рассыпается в порошок, продолжая выделять пары HNO_3 и окислы азота. Не прекращая перемешивать, реакционную массу продолжают нагревать (20—25 мин) до полного высушивания. Сухую массу растирают, переносят в тигель и прокаливают 8—10 ч в муфельной печи при 600—700 °C.

Выход ~19 г (~98,5%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Окись железа(III) можно получить также, исходя из соли Мора. Для этого осаждают щавелевокислое железо(II) и прокаливают его при доступе воздуха:

$$(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O + H_2C_2O_4 =$$
$$= FeC_2O_4\downarrow + H_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$$
$$2FeC_2O_4 = Fe_2O_3 + 3CO\uparrow + CO_2\uparrow$$

В горячий раствор 150 г соли Мора (ч. д. а.) в 200 мл воды приливают медленной струей при сильном перемешивании 80—90 мл горячего насыщенного при 95—98 °C раствора щавелевой кислоты (ч. д. а.). Выпавший осадок FeC_2O_4 отсасывают на воронке Бюхнера и промывают горячей водой до отрицательной реакции промывных вод на SO_4^{2-}. Осадок сушат при 100—110 °C и прокаливают небольшими порциями в фарфоровой чашке при 400—500 °C, непрерывно перемешивая стеклянной палочкой.

Выход 30 г (почти 100%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

3. Для получения спектрально чистой Fe_2O_3 необходимо применять реактивы высшей квалификации (х. ч.), а воду — только дважды перегнанную (бидистиллат).

Растворяют при нагревании 100 г Fe_2O_3 (ч. д. а.) в дважды перегнанной HNO_3. Раствор разбавляют, фильтруют, упаривают на водяной бане до тех пор, пока плотность раствора не станет равной 1,55 (при 20 °C), и охлаждают для кристаллизации азотнокислого железа. Полученную соль $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ дважды перекристаллизовывают из бидистиллата; маточные растворы отбрасывают и берут только первую фракцию кристаллов. Вполне чистый препарат растворяют в бидистиллате, фильтруют и насыщают газообразным аммиаком, промытым раствором KOH и водой. Выпавший осадок $Fe(OH)_3$ отсасывают на воронке Бюхнера, промывают, сушат на водяной бане, прокаливают при 500 °C и растирают в агатовой ступке.

Выход 25 г препарата, содержащего 99,8—99,96% Fe_2O_3.

ЖЕЛЕЗО(II) СЕРНИСТОЕ [ЖЕЛЕЗО(II) СУЛЬФИД]

Ferrum sulfuratum	Ferrous sulfide Iron sulfide	Eisensulfid Ferrosulfid

FeS Мол. в. 87,91

Свойства

Хрупкая сероватая кристаллическая масса (моноклинной системы), легко растирающаяся в зеленовато-серый порошок. Пл. 4,84 г/см³. Т. пл. 1193 °C. В воде практически нерастворима (ПР = $5 \cdot 10^{-18}$). Легко растворяется в кислотах (с выделением H_2S), если содержит некоторое количество свободного металлического железа. На этом основан лабораторный метод получения сероводорода; водород, содержащийся в качестве примеси к H_2S, не мешает для аналитических работ.

Приготовление

Работу следует проводить под тягой.

1. Обычное сернистое железо (пригодное для лабораторного получения H_2S) можно получать синтезом из железа и серы.

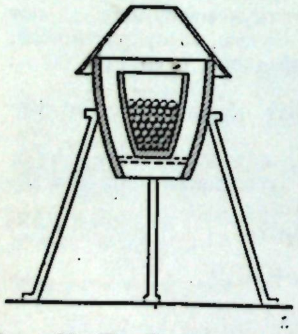


Рис. 18. Прибор для получения FeS.

В тигель (рис. 18) высотой около 10 см и диаметром 6—7 см помещают 150 г мелко нарезанного листового железа и укрепляют тигель посредством звездообразной глиняной подставки в другом тигле большего размера с отрезанным дном. Внешний, служащий муфелем, тигель должен иметь такие размеры, чтобы расстояние между стенками тиглей было 25—30 мм. Сверху внешний тигель прикрывают асбестовым конусом с отверстием диаметром около 45 мм для выхода пламени. Тигли нагревают на паяльной газовой горелке, при этом тигли должны быть расположены на такой высоте, чтобы пламя, нагревая непосредственно внутренний тигель, охватывало его со всех сторон и выходило через отверстие асбестового конуса.

Железо нагревают до светло-красного каления и с этого момента, не прекращая накаливания, вводят через отверстие конуса серу кусочками размером 15—25 мм в поперечнике. Прибавлять серу следует постепенно, с такими интервалами во времени, чтобы она успевала прореагировать с железом.

В противном случае железо охлаждается до температуры, при которой уже не происходит реакция, и сера бесполезно испаряется. После введения приблизительно 75 г серы содержимое тигля становится жидким (это расплавленное FeS с примесью металлического железа). Жидкость выливают на массивную чугунную плитку и дают затвердеть.

Выход FeS из одной порции железа 210 г.

При повторных операциях тигель скоро трескается. Для лучшего его использования следует проводить операции одну за другой, не охлаждая тигель.

2. Для приготовления вполне чистого FeS, не содержащего примеси окислов и полисульфидов, можно рекомендовать следующую методику *.

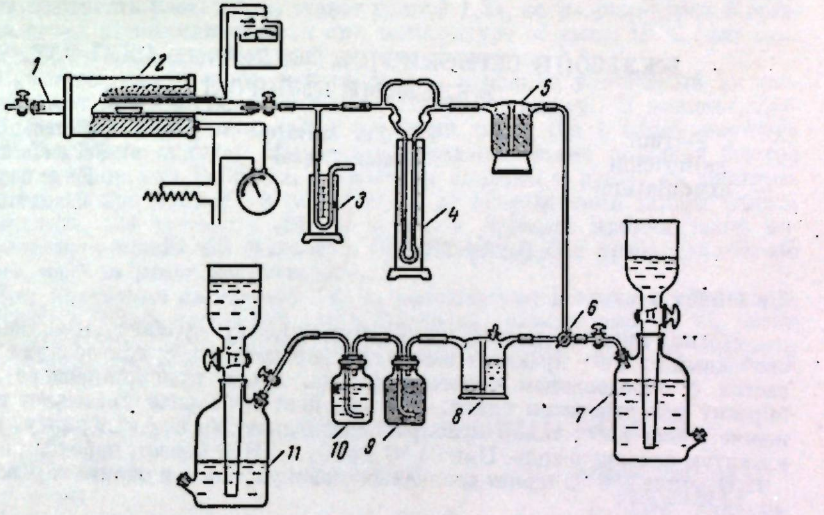


Рис. 19. Установка для получения чистого FeS:

1 — фарфоровая трубка; *2* — электропечь; *3* — манометр; *4* — реометр; *5* — склянка Тищенко с $CaCl_2$; *6* — трехходовой кран; *7* — газометр со смесью H_2S и H_2; *8*—*10* — промывалки; *11* — газометр с азотом.

Нагревают 35 г порошка Fe (приготовление см. в разд. «Железо» п. 1) и 30 г S (чистая, приготовление см. в разд. «Сера» п. 2) в фарфоровом тигле до начала бурной реакции, затем нагревание прекращают. Полученный неочищенный продукт, содержащий избыток серы в виде Fe_2S_3, растирают и помещают ровным слоем в фарфоровую трубку *1*, вставленную в электрическую печь *2* (рис. 19). Из газометра *7* в трубку *1* подают смесь H_2S и H_2 (10—15% H_2S), которую предварительно осушают прокаленным $CaCl_2$ в склянке *5*. Скорость газа (5—6 л/ч) контролируют по реометру *4*, а давление в системе — по манометру *3*. После вытеснения воздуха из трубки *1* включают печь и повышают температуру до 950—1050 °C. Через 3—4 ч нагревание прекращают и газометр *7* отсоединяют от системы. Затем переключают кран *6* и в трубку *1* подают азот из газометра *11*. Азот перед поступлением в трубку очищается от примеси кислорода в промывалках *10* (с раствором $CrSO_4$) и *9* (с аммиачным раствором NH_4Cl, в который погружены спирали из медной проволоки) и осушается конц. H_2SO_4 в склянке *8*.

После полного охлаждения трубки *1* в токе азота слабо спекшуюся массу выталкивают из трубки. Содержание Fe и S в препарате отвечает формуле FeS в пределах точности анализа.

* Карякин Ю. В. ЖПХ, 1938, т. 11, с. 1575.

3. Чистое FeS можно получить нагреванием в вакууме железа с серой *. Смесь 14 г порошка железа («восстановленное водородом») и 6 г порошка серы (х. ч.) помещают в длинную стеклянную ампулу и, откачав воздух до остаточного давления 10^{-3} мм рт. ст., запаивают ее. Ампулу помещают в вертикально поставленную трубчатую печь так, чтобы верхняя часть ампулы находилась вне печи. Нагревают ампулу 18 ч до 500—600 °С (небольшое количество серы, конденсируется в холодном конце ампулы), затем выдерживают при этой температуре еще 18 ч и охлаждают в течение 12 ч.

Получают продукт бронзово-желтого цвета с металлическим блеском. Состав близок к теоретическому.

ЖЕЛЕЗО(II) СЕРНОКИСЛОЕ [ЖЕЛЕЗО(II) СУЛЬФАТ, ЖЕЛЕЗНЫЙ КУПОРОС]

Ferrum sulfuricum oxydulatum	Ferrous sulfate Green vitriol	Ferrosulfat Schwefelsaures Eisenoxydul Eisenvitriol

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ Мол. в. 278,01

Свойства

Косые призмы моноклинной системы, пл. 1,898 г/см³. Совершенно свободный от Fe^{3+} препарат имеет голубой цвет и в сухом воздухе выветривается с образованием белого порошка, снова приобретающего голубую окраску под действием влаги. Зеленый цвет препарата указывает на содержание в нем Fe^{3+}; такой препарат притягивает из воздуха влагу, переходя в желтую основную соль. При 64 °С $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ белеет, переходя в $FeSO_4 \cdot H_2O$, выше 250 °С теряет последнюю молекулу воды и начинает разлагаться, выделяя SO_3.

Растворим в воде (при 20 °С насыщенный раствор содержит 21% безводного $FeSO_4$) и глицерине, нерастворим в этиловом спирте. Водный раствор, не подкисленный H_2SO_4, при стоянии на воздухе выделяет желтый осадок основной соли. Пл. безводного $FeSO_4$ 3,4 г/см³.

Приготовление

1. Сернокислое железо(II) можно получить растворением металлического железа в серной кислоте:

$$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow$$

Железо в виде проволоки или опилок растворяют в 15—20%-ной H_2SO_4 и нагревают, пока остаток железа совершенно не перестанет растворяться. Раствор фильтруют в колбу, подкисляют H_2SO_4 до кислой реакции на конго красный, по охлаждении насыщают сероводородом и, плотно закрыв колбу, оставляют на 2—3 дня. После этого жидкость нагревают на водяной бане и отфильтровывают от осадков углерода, карбидов, CuS, SnS, As_2S_3 и др. Фильтрат переливают в колбу Вюрца и упаривают наполовину, пропуская при этом через раствор CO_2, свободный от кислорода, после чего оставляют раствор для кристаллизации в атмосфере CO_2.

На следующий день маточный раствор сливают, промывают кристаллы сначала водой, затем спиртом и, поместив препарат между листами фильтровальной бумаги, возможно быстрее, постоянно перемешивая, высушивают

---

* Чижиков Д. М., Никифоров Л. В., Лайнер Ю. А. ЖНХ, 1969, т. 14, № 9, с. 2299.

его при 30 °С. Если получились крупные кристаллы, их измельчают в ступке и образовавшийся порошок отжимают между листами фильтровальной бумаги.

2. Препарат реактивной чистоты можно получить очисткой технического железного купороса.

Технический продукт растворяют в воде, подкисляют раствор H_2SO_4 до кислой реакции на конго красный и оставляют на несколько дней без доступа воздуха, добавив в раствор куски железа или FeS (для осаждения Cu^{2+} и восстановления Fe^{3+} в Fe^{2+}). Затем жидкость насыщают (*под тягой*) сероводородом для освобождения от As, Sn и др. и снова оставляют на несколько дней, после чего раствор нагревают и фильтруют. К фильтрату добавляют немного металлического железа, упаривают на водяной бане до тех пор, пока плотность раствора не станет равной 1,34, снова фильтруют и оставляют на сутки кристаллизоваться при температуре не выше 18 °С (или осаждают $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ спиртом, как указано ниже в п. 3 *).

3. Препарат, почти свободный от Fe^{3+} и довольно устойчивый на воздухе, получают перекристаллизацией из этилового спирта. К концентрированному раствору $FeSO_4$ приливают этиловый спирт (на 1 объем раствора препарата 3 объема спирта). Выпавший кристаллический порошок быстро отсасывают на воронке Бюхнера, промывают спиртом и сушат на фильтровальной бумаге при комнатной температуре до исчезновения запаха спирта (рекомендуется для удаления спирта порошок промыть прокипяченой водой, насыщенной двуокисью углерода). Содержание H_2O в препарате обычно несколько меньше стехиометрического.

4. Для получения безводного $FeSO_4$ рекомендуют нагревать кристаллогидрат $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в сильной струе водорода сначала при 70 °С, затем при 150—200 °С (при этом получается моногидрат $FeSO_4 \cdot H_2O$) и, наконец, при 250 °С образуется $FeSO_4$.

ЖЕЛЕЗО(III) СЕРНОКИСЛОЕ [ЖЕЛЕЗО(III) СУЛЬФАТ]

Ferrum sulfuricum oxydatum	Ferric sulfate	Eisensulfat (oxyd) Ferrisulfat

$Fe_2(SO_4)_3$ Мол. в. 399,88

$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ Мол. в. 562,02

Свойства

Безводный реактив — белый или желтоватый порошок, расплывающийся на воздухе в коричневую жидкость. Пл. 3,097 г/см³.

Кристаллогидрат $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ — кристаллическое вещество, пл. 2,1 г/см³. Соль способна образовывать очень концентрированные водные растворы (при 20 °С в 100 г воды растворяется 440 г $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$), но растворение идет медленно; растворима в этиловом спирте, нерастворима в концентрированной H_2SO_4. Водный раствор вследствие гидролиза [образование золя $Fe(OH)_3$] окрашен в красно-бурый цвет, добавление H_2SO_4 подавляет гидролиз и раствор становится почти бесцветным. При кипячении разбавленного раствора осаждается основная соль.

Приготовление

1. Сернокислое железо(III) можно получить, растворяя гидроокись железа(III) в серной кислоте:

$$Fe(NO_3)_3 + 3NH_4OH = 3NH_4NO_3 + Fe(OH)_3\downarrow$$

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

---

* О распределении примеси Zn^{2+} при кристаллизации $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ см. Горштейн Г. И. и Силантьева Н. И. Труды ИРЕА, 1958, т. 22, с. 12.

В раствор 50 г $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ч.) в 50 мл горячей воды приливают 65—70 мл NH_4OH (ч. д. а. или ч., пл. 0,91). Осадок $Fe(OH)_3$ быстро промывают декантацией горячей водой до полного отсутствия NO_3^- в промывных водах (проба с дифениламином).

Влажный осадок $Fe(OH)_3$ переносят в фарфоровую чашку, добавляют 9 мл H_2SO_4 (х. ч., пл. 1,84) и нагревают 1—2 ч, часто перемешивая, до почти полного растворения осадка. Раствор фильтруют, добавляют к фильтрату 1 каплю H_2SO_4 и упаривают до консистенции густого сиропа (объем оставшейся жидкости должен быть около 50 мл). В раствор вносят затравку (кристаллик $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$) и оставляют на сутки для кристаллизации. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на стеклянной пластинке при 50—60 °C.

Выход 40 г (80%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Препарат той же чистоты можно получить окислением сернокислого железа(II) азотной кислотой:

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + 2HNO_3 = Fe_2(SO_4)_3 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Кр. Кр. см.

Работу следует проводить под тягой.

В нагретый до 70 °C раствор 85 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (ч. д. а.) в 110 мл воды небольшими порциями приливают 8 мл H_2SO_4 (ч. д. а., пл. 1,84) (*остерегаться брызг!*) и затем 100 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,35), поддерживая температуру раствора 95—100 °C. Степень окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} проверяют пробой с $K_3[Fe(CN)_6]$ (при полном окислении не должно быть синего окрашивания).

Раствор фильтруют, к фильтрату добавляют 4 мл H_2SO_4 и упаривают до образования тягучей тестообразной массы, при этом температура ее достигает 120 °C. Массу охлаждают до 45—50 °C, выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат их при температуре не выше 65 °C.

Выход ~70 г (80—85%).

ЖЕЛЕЗО ХЛОРИСТОЕ [ЖЕЛЕЗО(II) ХЛОРИД]

Ferrum chloratum	Ferrous chloride	Eisenchlorür Ferrochlorid

$FeCl_2$ Мол. в. 126,75
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$ Мол. в. 198,81

Свойства

Безводный реактив — белые кубические кристаллы или чешуйки, напоминающие тальк, или шестигранные пластинчатые кристаллы. Пл. 2,98 г/см³. Обычный препарат имеет серовато-белую окраску, при стоянии на воздухе он становится чисто белым (гидратируется), а затем окрашивается в желтый цвет (в результате окисления). Т. пл. 672—677 °C, расплавленная соль хорошо проводит электрический ток. Т. кип. 1012—1076 °C (данные разных авторов сильно отличаются). $FeCl_2$ хорошо растворимо в воде (38,4% при 20 °C), в метиловом и этиловом спиртах и ацетоне, мало растворимо в пиридине. При нагревании в кислороде при 450—480 °C переходит в Fe_2O_3, выделяя хлор.

Кристаллогидрат $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ представляет собой прозрачные голубоватые кристаллы, приобретающие на воздухе травянисто-зеленый цвет вследствие частичного окисления. Пл. 1,93 г/см³. При незначительном нагревании или при хранении над конц. H_2SO_4 переходит в $FeCl_2 \cdot 2H_2O$. Во влажном воздухе $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ расплывается. Реактив очень хорошо растворим в воде, хорошо растворим в этиловом спирте, растворим в диэтиловом эфире. Соль рекомендуется хранить в запаянных ампулах в атмосфере инертного газа.

Приготовление безводного $FeCl_2$

1. Препарат можно получить взаимодействием железа с газообразным хлористым водородом.

Работу следует проводить под тягой.

В фарфоровую трубку диаметром 30 мм и длиной 850 мм вносят 100—200 г железных опилок и помещают ее в трубчатую электрическую печь так, чтобы один конец трубки выступал из печи на 16—20 см. Этот конец вставляют в шамотный цилиндр, служащий для конденсации сублимата хлористого железа. Трубку соединяют с аппаратом для получения хлористого водорода и пускают слабый ток газа, увеличивая постепенно скорость до 200—250 мл/мин. Одновременно включают печь. Температуру поддерживают в интервале 890—900 °C. Сублимат конденсируется частично в шамотном цилиндре, частично в выступающем конце реакционной трубки, поэтому каждые 20—30 мин необходимо прочищать трубку длинным шпателем.

2. Для получения $FeCl_2$ из хлорного железа поступают следующим образом *. Чистое *безводное* $FeCl_3$ помещают в фарфоровую трубку, которую устанавливают в длинную трубчатую электрическую печь. Вытесняют воздух из печи водородом (*проверить на полноту удаления воздуха*) ** и быстро нагревают до 300—350 °C. Очень важно строго соблюдать этот температурный интервал, так как ниже 300 °C $FeCl_3$ возгоняется в токе H_2 не восстанавливаясь, выше 350 °C может произойти восстановление до металлического железа.

Приготовление кристаллогидрата $FeCl_2 \cdot 4H_2O$

1. Препарат можно получить, растворяя железо в соляной кислоте.

В фарфоровую чашку наливают (*под тягой*) 90 мл воды и 135 мл соляной кислоты (ч., пл. 1,19). Постепенно вносят 50 г железных стружек (выделение водорода — *огнеопасно!*). По охлаждении раствор фильтруют и фильтрат выпаривают до начала появления пленки, поместив в жидкость для предохранения от окисления кусочек железа с тщательно очищенной поверхностью. Горячий раствор фильтруют через стеклянную вату и охлаждают фильтрат, помешивая стеклянной палочкой для получения более мелких кристаллов.

Через несколько часов выпавшие кристаллы $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера и быстро сушат (10—15 мин), раскладывая тонким слоем в сушильном шкафу, нагретом не выше 50 °C. Непрерывно наблюдают за процессом сушки, растирая соль шпателем. Препарат переносят в банку, заполняют ее сухим CO_2 и заливают пробку парафином.

Выход 100 г (60% по HCl). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Препарат, свободный от Fe^{3+}, можно получить из технического продукта.

Растворяют при нагревании 150 г $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ (техн.) в 50 мл воды и добавляют в раствор немного соляной кислоты (х. ч.) и железа в порошке (ч. д. а.). Колбу с раствором закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опущен в воду, и, когда жидкость приобретет бледно-голубой цвет, быстро отсасывают на воронке Бюхнера теплый раствор, налив в приемник для вытеснения воздуха 2—3 мл диэтилового эфира (*огнеопасно!*). Фильтрат немедленно переливают в круглодонную колбу, содержащую 2—3 мл эфира, плотно закрывают и охлаждают (лучше охлаждать в слабом токе CO_2), но не ниже 12,3 °C, так как в противном случае выпадает неустойчивый гидрат с большим содержанием воды.

Выпавший мелкокристаллический осадок $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера, направив на слой соли струю CO_2 (для предохранения

* Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Брауера Г. Пер. с нем. М., Издатинлит, 1956, 895 с. См. с. 683.

** См. примечание 1 в разд. «Водород».

от окисления). Препарат сушат в вакуум-эксикаторе над конц. H_2SO_4 до начала выветривания; можно сушить в атмосфере CO_2. Чем лучше высушен препарат, тем он устойчивее.

Описанный метод позволяет получить кристаллы бледно-голубого цвета без зеленоватого оттенка. При растворении в воде они не дают реакции на Fe^{3+} с KNCS.

ЖЕЛЕЗО ХЛОРНОЕ [ЖЕЛЕЗО(III) ХЛОРИД]

Ferrum sesquichloratum	Ferric chloride	Eisenchlorid Ferrichlorid

$FeCl_3$ Мол. в. 162,21
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ Мол. в. 270,30

Свойства

Безводный препарат — черно-коричневые кристаллические корки или большие пластинчатые кристаллы гексагональной системы, гранатово-красные в проходящем и зеленые с металлическим блеском в отраженном свете. Пл. 2,898 г/см³. При 309 °С препарат плавится в подвижную красную жидкость, кипящую при 319 °С с частичным разложением. Однако уже при 100 °С $FeCl_3$ заметно улетучивается. На воздухе жадно притягивает влагу и расплывается. Очень хорошо растворим в воде (47,9% при 20 °С, со значительным выделением тепла), хорошо растворим в этиловом спирте, глицерине, диэтиловом эфире и ацетоне, мало растворим в бензоле. Раствор $FeCl_3$ в некоторых органических растворителях на свету восстанавливается в $FeCl_2$, при этом растворитель окисляется или хлорируется, например $FeCl_3$ и этиловый спирт образуют $FeCl_2$ и ацетальдегид.

Кристаллогидрат $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ — красно-коричневая влажная на ощупь, довольно мягкая кристаллическая масса. Из водных растворов кристаллизуется иногда в полушаровидных агрегатах лучисто-кристаллического строения. Во влажном воздухе быстро расплывается. Т. пл. 37 °С; улетучивается уже при 100 °С. Выше 250 °С распадается на Fe_2O_3, $FeCl_3$, Cl_2 и HCl. Препарат очень хорошо растворим в воде, растворим в этиловом спирте, глицерине и диэтиловом эфире.

Приготовление безводного $FeCl_3$

Безводный препарат получают хлорированием металлического железа *. *Работу следует проводить под тягой.*

В трубку *4* из тугоплавкого стекла (рис. 20) помещают 70 г не слишком тонкой железной проволоки, высушенной при 110 °С и охлажденной в эксикаторе (еще лучше использовать стружки железа Армко). Эту трубку присоединяют с помощью резиновой пробки к широкогорлой банке *5* емкостью 1 л. Другой конец трубки *4* соединяют с системой для осушки хлора, состоящей из промывалки *1* с конц. H_2SO_4 и трубки *3* с P_2O_5; склянка *2* является предохранительной на случай закупоривания трубки *4* возгоняющимся $FeCl_3$. Из прибора вытесняют воздух хлором и нагревают трубку *4* пламенем горелки, поддерживая ток хлора таким, чтобы в поглотительной склянке *8* с раствором NaOH проходили лишь редкие пузырьки газа.

Образующийся $FeCl_3$ возгоняется в банку *5*. Сразу же по окончании реакции банку *5* отсоединяют и немедленно закрывают заранее приготовленной притертой пробкой.

---

* В кн.: Неорганические синтезы. Пер. с англ., под ред. Д. И. Рябчикова. Вып. III. М., Издатинлит, 1952. См. с. 179.

Выход ~200 г (почти 100%). Для окончательной очистки $FeCl_3$ можно подвергнуть повторной возгонке в токе хлора, но и без этого препарат вполне пригоден для большинства целей.

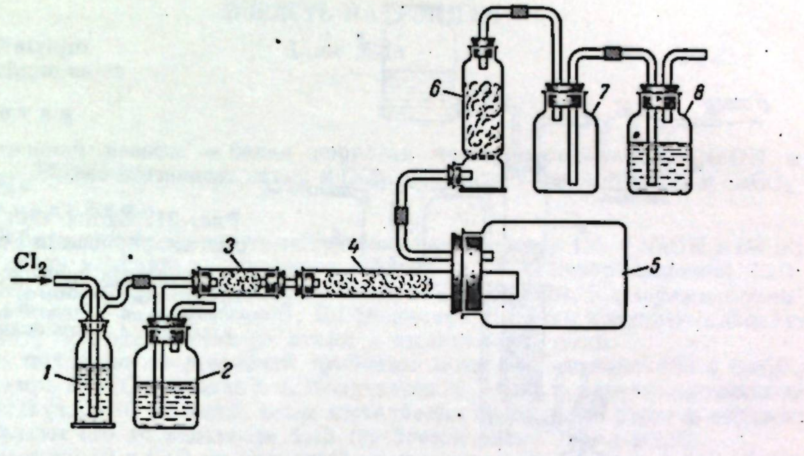


Рис. 20. Установка для получения безводного $FeCl_3$:

1 — промывалка с H_2SO_4; *2*, *7* — предохранительные склянки; *3* — трубка с P_2O_5; *4* — трубка из тугоплавкого стекла; *5* — банка; *6* — колонка с $CaCl_2$; *8* — поглотительная склянка.

Приготовление кристаллогидрата $FeCl_3 \cdot 6H_2O$

Сначала получают раствор $FeCl_2$, растворяя металлическое железо в соляной кислоте, а затем окисляют его хлором:

$$Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$$

$$2FeCl_2 + Cl_2 = 2FeCl_3$$

Работу следует проводить под тягой.

В коническую колбу емкостью 1 л, содержащую 740 мл 25%-ной соляной кислоты (ч. д. а.), прибавляют небольшими порциями 120 г чистых железных стружек (*огнеопасно — водород!*). Когда бурный период реакции закончится, раствор нагревают до 80—90 °С, фильтруют и полученный раствор $FeCl_2$ (около 700 мл) хлорируют в аппарате, изображенном на рис. 21.

Раствор $FeCl_2$ из напорной склянки *1* подают в абсорбер *3* со скоростью 5 мл/мин. Абсорбером служит колонка высотой 100 см и диаметром 4 см, заполненная обрезками стеклянных трубок диаметром 6—8 мм и длиной 3 см. Снизу в колонку пускают хлор со скоростью 6 л/мин. Газ предварительно для промывки просасывают через склянку *2* с водой. Избыток хлора через склянку Тищенко *4* уводится в тягу.

Хлорированный раствор стекает из колонки по сифону в приемник *5*. Процесс должен быть отрегулирован так, чтобы окисление было полным [проба жидкости не должна давать синего осадка с раствором $K_3Fe(CN)_6$].

Раствор из приемника *5* переносят в фарфоровую чашку и упаривают при 90—95 °С точно до пл. 1,659 (при 25 °С). Несоблюдение этого условия приведет к тому, что либо раствор не будет кристаллизоваться, либо произойдет выделение другого, метастабильного кристаллогидрата. Оставшийся раствор охлаждают до 4 °С, изредка перемешивая. Выделившиеся кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и переносят их в банку с притертой пробкой.

Выход 500 г (66% по железу). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а., но иногда удается получать препарат х. ч.

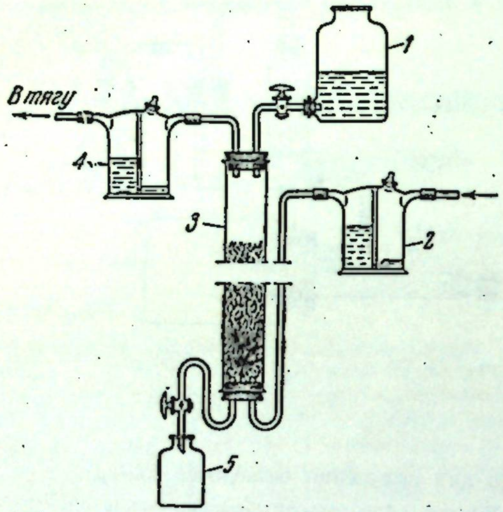


Рис. 21. Схема прибора для хлорирования $FeCl_2$:

1 — напорная склянка; *2* — промывная склянка; *3* — абсорбер; *4* — склянка Тищенко; *5* — приемник.

ЗОЛОТО

Aurum | Gold | Gold

Au Ат. в. 196,97

Свойства

В сплавленном состоянии — мягкий желтый металл, способный вытягиваться в тончайшие нити. Золото, приготовленное восстановлением солей, в зависимости от восстановителя имеет различные физические свойства. Препарат в порошке имеет бурый цвет, в состоянии тончайшего раздробления — красный. Очень тонкие листочки золота просвечивают синим и зеленым цветом, оставаясь желтыми в отраженном свете.

Пл. плавленого золота 19,3 г/см³. Т. пл. 1063, т. кип. 2847 °С. При охлаждении ниже температуры красного каления, если в золоте присутствуют посторонние металлы, появляется внезапно сильный зеленый свет (бликование). Застывая, металл значительно уменьшается в объеме. Золото растворяется в царской водке и в HCl, насыщенной хлором.

Очистка

Мелко измельченный золотой лом обливают в колбочке крепкой соляной кислотой, нагревают до кипения на песочной бане и постепенно приливают по каплям HNO_3 (пл. 1,40) до полного растворения металла. Затем раствор упаривают на водяной бане, тщательно предохраняя от пыли, во избежание восстановления. Упаривание ведут до тех пор, пока проба жидкости не будет затвердевать при охлаждении. Горячую красно-бурую жидкость разбавляют большим количеством воды и отфильтровывают осадок AgCl. Фильтрат нагревают до 80—90 °С и для осаждения золота приливают раствор $FeCl_2$. Золото, выпавшее в виде порошка, промывают декантацией и несколько раз кипятят с разб. HCl (с последующей декантацией) до тех пор, пока в кипящей жидкости не будет даже следов желтого окрашивания (зависящего

от присутствия Fe^{3+}). Осадок отфильтровывают через беззольный фильтр и сплавляют в тигле при температуре выше 1063 °С (если требуется металл в слитке), добавляя буру или селитру в таком количестве, чтобы металл был покрыт слоем соли. При повторении сплавления масса металла не должна изменяться.

ИЗВЕСТЬ НАТРОННАЯ

Natrium hydricum calce | Lime soda | Natronkalk

Свойства

Натронная известь — белая пористая масса, состоящая из NaOH и $Ca(OH)_2$. Жадно поглощает влагу и CO_2, переходя в смесь Na_2CO_3 и $CaCO_3$.

Приготовление

1. В большую фарфоровую чашку помещают раствор 135 г NaOH в 60 мл воды и сразу всыпают из широкого стакана 1 кг свежепрокаленной CaO. Тотчас же приливают раствор 65 г NaOH в 300 мл воды. (*Осторожно! Остерегаться брызг! Защитные очки!*). По окончании гашения получают монолитную массу, которую дробят на куски и отсеивают от пыли.

2. В наклонно поставленной трубчатой печи прокаливают 130 г $CaCO_3$ (ч. д. а.) при 900 °С в течение 3 ч. Получается 70 г CaO *. Заранее растворяют 20 г NaOH (ч.) в 70 мл воды, после отстаивания прозрачный раствор сливают и разбавляют его до плотности 1,13 (требуется около 75 мл воды).

Помещают 70 г CaO на железный лист с загнутыми краями и добавляют при энергичном перемешивании шпателем 65 мл приготовленного раствора NaOH. После окончания реакции (через 5—10 мин) массу подсушивают 8—10 мин при 200—250 °С, затем дробят, отсеивают куски крупнее 3 мм, а более мелкие зерна отсеивают от пыли (*под тягой*), помещают в банку и заливают пробку парафином.

Если для реакции взять только 50 мл раствора NaOH, то сразу получается сухой продукт, не требующий подсушивания.

Выход 100 г. Препарат пригоден для микрохимического анализа.

ИЗВЕСТЬ ХЛОРНАЯ (ИЗВЕСТЬ БЕЛИЛЬНАЯ)

Calcaria chlorata | Bleaching powder | Chlorkalk Bleichkalk

$CaOCl_2$.** Мол. в. 126,99

Свойства

Белый или желтоватый порошок с запахом хлора, частично растворимый в воде. При нагревании или при ярком освещении хлорная известь разлагается, выделяя O_2 и Cl_2, поэтому препарат следует хранить в темном и холодном месте. Кислоты (даже угольная) разлагают хлорную известь с выделением Cl_2O:

$$2CaCl(OCl)+CO_2=CaCl_2+CaCO_3+Cl_2O\uparrow$$

Приготовление

Препарат получают хлорированием гашеной извести:

$$Ca(OH)_2+Cl_2=CaOCl_2+H_2O$$

Работу следует проводить под тягой.

К 100 г чистой гашеной извести добавляют 3,5 мл воды и хорошо перемешивают. Полученную смесь помещают в широкую стеклянную трубку,

---

* Можно брать готовую CaO, если она содержит не более 5% CO_2, 6,5% MgO и 6% M_2O_3 и способна хорошо гаситься. Окись кальция, полученная прокаливанием мрамора, не удовлетворяет этим требованиям.

** Или CaCl (OCl).

расположенную горизонтально; смесь должна заполнять не более половины сечения трубки. Охлаждае трубку холодной водой, пропускают через нее хлор до тех пор, пока масса трубки не перестанет увеличиваться. После этого препарат быстро помещают в плотно закрывающуюся банку.

ИОД

Jodum | Iodine | Jod

I_2 Мол. в. 253,81

Свойства

Хрупкие темно-серые с металлическим блеском кристаллы ромбической системы. Пары иода имеют фиолетовый цвет. Запах неприятный, несколько похожий на хлор. Пл. 4,940 г/см³. Т. пл. 113,7, т. кип. 184,35 °С.

Мало растворим в воде (0,0181% при 10 °С), хорошо растворим в этиловом спирте, еще лучше — в диэтиловом эфире, сероуглероде, бензоле, хлороформе и других органических растворителях. Иод хорошо растворяется в иодистоводородной кислоте и растворах KI, образуя вначале соединение KI_3; однако концентрированный раствор KI может растворять значительно большее количество иода, чем это следует по реакции:

$$KI + I_2 = KI_3$$

Мало вероятно, что при этом образуются полииодиды с еще более высоким содержанием иода. Скорее всего, KI_3 как вещество, сходное с иодом, сильно повышает растворимость последнего. Вследствие непрочности KI_3 раствор иода в KI ведет себя как раствор свободного иода.

Пары иода раздражающе действуют на слизистые оболочки. Иод плохой проводник тепла и электричества.

Приготовление

1. В реторте, соединенной с охлаждаемым водой приемником, нагревают смесь 1 вес. ч. высушенного и растертого в порошок KI с 1,5—2 вес. ч. $K_2Cr_2O_7$ до прекращения выделения фиолетовых паров иода:

$$6KI + K_2Cr_2O_7 = 3I_2\uparrow + Cr_2O_3 \cdot 4K_2O$$

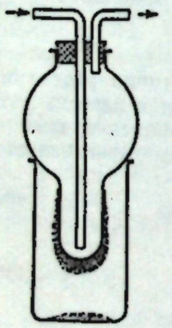


Рис. 22. Прибор для возгонки иода.

Выход почти 100%. Иод получается, как правило, квалификации ч. д. а.

2. Препарат реактивной чистоты можно получить путем возгонки технического продукта. Растирают 6 вес. ч. продажного I_2 с 2 вес. ч. CaO и 1 вес. ч. KI и смесь помещают в тонкостенный стакан, находящийся на песочной бане. Сверху стакан покрывают часовым стеклом, на которое наливают немного воды. При нагревании иод возгоняется и оседает на часовом стекле в виде игольчатых кристаллов. Для лучшей очистки возгонку повторяют при возможно более низкой температуре и высушивают препарат над прокаленным $CaCl_2$ в эксикаторе, шлиф которого смазан тальком, но не вазелином. Возгонку иода можно проводить также в фарфоровой чашке, накрытой воронкой; еще удобнее пользоваться прибором с охлаждением проточной водой (рис. 22). Для успеха работы возгонку следует вести медленно и повторять не один раз.

Более простой способ очистки заключается в нагревании иода до плавления с 30%-ным раствором KI в стакане, закрытом часовым стеклом. После охлаждения кристаллическую лепешку иода, теперь совершенно свободного от примеси хлора, промывают, сушат в эксикаторе над H_2SO_4 и,

если необходимо, возгоняют. Отработанный раствор KI можно применять несколько раз.

3. Несложный метод тонкой очистки иода * основан на вакуумной возгонке препарата.

Возгонку проводят в колбе, в пробке которой укреплены широкая пробирка с циркулирующей водой для конденсации иода и трубка, соединенная с вакуумным насосом, позволяющим поддерживать в колбе остаточное давление 5—6 мм рт. ст. Оседающий на стенках пробирки слой кристаллического иода снимают шпателем из органического стекла. После трех возгонок получают иод квалификации ос. ч. класса В-3. Использование вакуума позволяет ускорить возгонку примерно в 10 раз и обеспечивает снижение влажности иода до 0,02%.

Для получения препарата еще более высокой степени чистоты необходимо предотвратить возможность механического уноса примесей парами иода. Для этого, загрузив очищаемый иод в колбу, тщательно закрывают его сверху фильтровальной тканью ФПП. Этот простой прием позволяет после 1—2 возгонок получить препарат квалификации ос. ч. класса В-4. Возгонка 1 кг иода длится приблизительно 15 ч.

Наконец, для получения иода высшей чистоты (класса В-5) следует поступать, как описано выше, но фильтровальную ткань ФПП предварительно пропитывают 5-%ным раствором диэтилдитиокарбамата натрия и высушивают при комнатной температуре. При такой обработке ткань остается мягкой и эластичной.

4. Очень простой способ очистки иода заключается в перекристаллизации его из четыреххлористого углерода.

Растворяют 100 г реактивного иода в 1 л CCl_4 при 65 °С. Горячий раствор фильтруют через плотный фильтр и охлаждают фильтрат до —7 ÷ —10 °С смесью льда и соли. Кристаллы иода отделяют на воронке Бюхнера, промывают охлажденным четыреххлористым углеродом и тщательно отжимают.

Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ос. ч. класса В-4; сумма примесей 20 элементов не превышает $3 \cdot 10^{-4}$%.

5. Препарат реактивной чистоты можно получить регенерацией лабораторных иодных остатков. Соответствующая методика основана на переводе иода или его соединений в иодистую медь с последующей обработкой ее азотной кислотой:

$$2KI + CuSO_4 + Na_2SO_3 + H_2O = 2CuI\downarrow + K_2SO_4 + 2NaHSO_4$$

$$2CuI + 8HNO_3 = I_2\downarrow + 2Cu(NO_3)_2 + 4NO_2\uparrow + \uparrow 4H_2O$$

Растворяют 110 г медного купороса (техн.) в 650 мл горячей воды и после охлаждения добавляют 75 г кристаллического сульфита натрия $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ (квалификации «фото»). Полученного раствора достаточно для регенерации 50 г иода из лабораторных отходов. К раствору, содержащему иод и его соединения, добавляют раствор $CuSO_4 + Na_2SO_3$ до прекращения выпадения осадка. После отстаивания смеси осадок CuI отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 5 раз водой и сушат при 70—80 °С.

Выделение иода из полученной иодистой меди следует проводить *под тягой*. Рекомендуется иод выделять из достаточно большого количества CuI.

К 1 кг CuI добавляют 800 мл воды, хорошо перемешивают и через воронку с длинной трубкой, погруженной в жидкость, постепенно при взбалтывании приливают 1,46 кг HNO_3 (техн., пл. 1,40), не допуская вспенивания. Жидкость тщательно перемешивают, дают постоять 3—4 ч и затем раствор сливают с осадка иода. Последний после высушивания перегоняют из реторты, нагреваемой на плитке. Перегнанный иод сушат в эксикаторе над прокаленным $CaCl_2$ или конц. H_2SO_4.

Выход 600—640 г (90—95%). Обычно удается получить препарат квалификации ч.

---

* Денисов Ф. В., Леплина Р. Г., Балло Ю. П. и др. ЖПХ, 1966, т. 39, № 9, с. 1931 и № 10, с. 2166.

ИОД ОДНОХЛОРИСТЫЙ (ИОД МОНОХЛОРИД)

Jodum monochloratum	Iodine chloride	Jodmonochlorid

ICl Мол. в. 162,36

Свойства

Красное кристаллическое вещество с резким запахом. Известно в двух модификациях: устойчивая α-модификация, пл. 3,1822 г/см^3 и т. пл. 27,2 °С, и неустойчивая β-модификация, пл. 3,24 г/см^3 и т. пл. 13,92 °С. Т. кип. жидкого ICl 97,4 °С.

Реактив растворим в этиловом спирте, диэтиловом эфире, четыреххлористом углероде, ледяной уксусной кислоте и концентрированной соляной кислоте. Водой частично разлагается. Сильный окислитель; разрушает корковые пробки и резину. Раздражающе действует на кожу.

Приготовление

Работу следует проводить под тягой.

Во взвешенную колбу помещают 220 г дважды возогнанного иода и пропускают хлор до тех пор, пока привес не составит 62,5 г.

Выход 282 г (почти 100%) α-модификации.

ИОД ТРЕХХЛОРИСТЫЙ (ИОД ТРИХЛОРИД)

Jodum trichloratum	Iodine trichloride	Jodtrichlorid

ICl_3 Мол. в. 233,26

Свойства

Желтые кристаллы ромбической системы, пл. 3,117 г/см^3. Т. пл. 101 °С (под давлением 16 бар), т. кип. 77 °С (с разл. на ICl и Cl_2). Растворим в этиловом спирте и диэтиловом эфире, водой гидролизуется.

Приготовление

Работу следует проводить под тягой.

Во взвешенную колбу помещают 225 г дважды возогнанного иода и пропускают хлор, изредка встряхивая колбу. Когда реакция почти прекратится, продолжают хлорирование, нагревая колбу на водяной бане. Процесс заканчивают, когда привес колбы достигнет 185 г. Колбу разбивают, препарат измельчают и переносят в банку с притертой пробкой. Измельчение препарата следует проводить в *противогазе* (*вне тяги*).

Выход 380 г (92%).

КАДМИЙ

Cadmium	Cadmium	Cadmium

Cd Ат. в. 112,40

Свойства

Мягкий серебристо-белый блестящий металл, пл. 8,64 г/см^3. Т. пл. 321,03, т. кип. 767 °С. Под действием воздуха кадмий быстро тускнеет, покрываясь пленкой окислов, предохраняющей металл от дальнейшего окисления. Хорошо растворим в HNO_3, очень медленно растворяется в разб. H_2SO и HCl.

Приготовление

1. Продажный технический препарат можно очистить электролизом. Палочку кадмия помещают в насыщенный раствор $CdSO_4$ (ч. д. а.); кадмий служит анодом. В качестве второго электрода (катода) применяют полоску платиновой жести (можно использовать платиновый шпатель). Раствор подкисляют несколькими каплями H_2SO_4 и ведут электролиз при напряжении 3—4 В и катодной плотности тока 0,01 А/см.[2] Электролит часто перемешивают, следя за тем, чтобы рыхлый осадок Cd не вызвал короткого замыкания между электродами. По мере выделения кадмия его извлекают, промывают водой и сплавляют. Для сплавления кадмий помещают в фарфоровый тигель или чашку, нагревают до плавления, затем выливают по каплям в воду (если хотят получить гранулы) или на чистую стальную поверхность и оставляют до затвердения.

2. Для получения спектрально чистого кадмия можно применить также электролиз с алюминиевым катодом и кадмиевым анодом.

Готовят электролит, содержащий 27 г/л H_2SO_4, и подвергают его в течение нескольких дней электролизу при плотности тока 0,33 А/дм^2 для удаления из кислоты примесей, а также воды. В полученный электролит вносят $CdSO_4$ (из расчета 67,5 г/л Cd^{2+}) и $KMnO_4$ (10 г/л; $KMnO_4$ служит для пассивирования кадмиевого анода) и ведут электролиз при плотности тока около 0,54 А/дм^2.

Полученный металл содержит * $Pb < 1{,}10^{-4}$, $Cu < 3 \cdot 10^{-4}$, $Zn < 1{,}6 \cdot 10^{-3}$, $Tl < 8 \cdot 10^{-4}$%.

КАДМИЙ АЗОТНОКИСЛЫЙ (КАДМИЙ НИТРАТ)

Cadmium nitricum	Cadmium nitrate	Cadmiumnitrat

$Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ Мол. в. 308,47

Свойства

Бесцветные игольчатые или призматические кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Пл. 2,455 г/см^3. Т. пл. 59,5 °С. Кипит при 132 °С, при этом жидкость остается совершенно прозрачной, пока не выкипит 75% имеющейся в ней воды. Реактив хорошо растворим в воде (58,4% безводной соли при 30 °С).

При длительном нагревании при 190 °С тетрагидрат сначала теряет две молекулы воды, а затем переходит в безводную соль. Обезвоживание соли может быть ускорено, если нагревание проводить при 150 °С и 40—50 мм рт. ст. Около 350 °С безводная соль плавится с одновременным разложением.

Приготовление

1. $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ можно получить растворением металлического кадмия в азотной кислоте:

$$3Cd + 8HNO_3 = 3Cd(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Реакцию следует проводить под тягой.

В фарфоровую чашку наливают 20 мл воды и 50 мл NHO_3 (х. ч., пл. 1,40) и постепенно небольшими порциями вносят 38 г металлического кадмия ч. По окончании бурной реакции раствор нагревают до 70—80 °С (для коагуляции $Fe(OH)_3$ и других примесей), затем фильтруют и фильтрат упаривают до тех пор, пока проба, взятая в пробирку, не станет закристаллизовываться при охлаждении водой. Раствор охлаждают, выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают их 5 мл воды и сушат при комнатной температуре.

---

* Jscherwood E. J. Precambiam, 1953, v. 26, N 4, p. 24.

Выход 90—100 г (85—95%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Довольно эффективная очистка азотнокислого кадмия от примесей Ni, Co, Cu и Mn достигается перекристаллизацией *.

Раствор 700 г продажной соли в 550 мл бидистиллата отфильтровывают от механических примесей, упаривают до половины объема (при этом плотность раствора должна быть 1,84) и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают еще 2 раза.

В полученном продукте примеси Mn и Cu не обнаруживаются. Содержание Ni можно снизить, например с $4 \cdot 10^{-4}$ до $7 \cdot 10^{-6}$%, а содержание Co — с $2 \cdot 10^{-5}$ до $5 \cdot 10^{-6}$%.

КАДМИЙ ОКИСЬ

Cadmium oxydatum	Cadmium oxide	Cadmiumoxid

CdO Мол. в. 128,39

Свойства

Коричневый неплавкий порошок, пл. 6,95 г/см³ или микроскопические кристаллы кубической системы, пл. 8,15 г/см³. На воздухе препарат постепенно белеет, так как поглощает CO_2 и переходит в $CdCO_3$. Выше 900 °С диссоциирует. Водородом восстанавливается до металла уже при 300 °С.

Приготовление

1. Окись кадмия можно получить прокаливанием углекислого кадмия:

$$CdCO_3 = CdO + CO_2\uparrow$$

К 5%-ному раствору $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (ч. д. а.) прибавляют немного NH_4OH (ч. д. а.) и осаждают раствором NH_4CO_3 (ч.), взятым в избытке. Выпавший осадок $CdCO_3$ 5 раз промывают декантацией большими количествами воды и фильтруют через гладкий фильтр. Осадок тщательно промывают и сушат прямо на фильтре. Высушенный $CdCO_3$ снимают с фильтра (для предохранения от попадания волокон бумаги приставшую к фильтру часть порошка оставляют), растирают и прокаливают в электрической печи при 500—600 °С в платиновом тигле до постоянной массы.

Полученный препарат, как правило, соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Окись кадмия можно получить, прокаливая непосредственно азотнокислый кадмий:

$$2Cd(NO_3)_2 = 2CdO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Сушат $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (ч. д. а.) сначала на водяной, а затем на песочной бане, постепенно повышая температуру, до полного прекращения выделения окислов азота. Остаток растирают и прокаливают в платиновом или фарфоровом тигле при 500—600 °С.

Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

---

* Мохосоев М. В., Готьманова Т. Т., Кривобок В. И. ЖПХ, 1968, № 3, с. 469. В этой же статье приводятся данные по очистке азотнокислого кадмия до квалификации ос. ч. с помощью диэтилдитиокарбамата натрия.

КАДМИЙ СЕРНОКИСЛЫЙ (КАДМИЙ СУЛЬФАТ)

Cadmium sulfuricum	Cadmium sulfate	Cadmiumsulfat

$CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ Мол. в. 256,50

или

$3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ Мол. в. 769,50

Свойства

Большие бесцветные кристаллы моноклинной системы, пл. 3,09 г/см³. Хорошо растворимы в воде (43,4% безводной соли при 20 °С) и нерастворимы в этиловом спирте. При 100 °С реактив теряет только одну молекулу кристаллизационной воды, остальные — при слабом калении. Пл. безводной соли 4,7 г/см³. Т. пл. 1000 °С.

Приготовление

1. Сернокислый кадмий можно получить, растворяя металлический кадмий в смеси серной и азотной кислот с последующим удалением азотной кислоты выпариванием в присутствии H_2SO_4:

$$2HNO_3 + 3Cd + 3H_2SO_4 = 3CdSO_4 + 4H_2O + 2NO\uparrow$$

В раствор 8 мл H_2SO_4 (х. ч., пл. 1,84) в 50 мл воды вносят 15 г гранулированного кадмия (ч.) и по каплям приливают 3 мл HNO_3 (ч., пл. 1,40) *. Смесь нагревают при 70 °С до прекращения растворения металла; при этом жидкость должна показывать нейтральную реакцию на конго красный. Часть кадмия должна остаться нерастворенной.

К раствору добавляют 0,5—1 г $CdCO_3$ для осаждения примеси Fe^{3+}, нагревают еще 5—10 мин и фильтруют. Фильтрат слабо подкисляют H_2SO_4 и выпаривают (*под тягой*) досуха, в конце выпаривания смесь перемешивают. Сухие кристаллы растирают в ступке и прокаливают ** для удаления паров HNO_3. Затем охлаждают при перемешивании и добавляют на каждые 100 г продукта 23 мл воды и 4 мл этилового спирта. Смесь тщательно перемешивают, кристаллы $CdSO_4 \cdot 8/3\ H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера, промывают их спиртом и сушат при 30—50 °С.

Выход 21 г (около 60%). Обычно получается препарат квалификации ч. д. а.

2. Сернокислый кадмий можно также получить при взаимодействии металлического кадмия с $CuSO_4$:

$$Cd + CuSO_4 = CdSO_4 + Cu\downarrow$$

В раствор 100 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 300 мл горячей воды подвешивают на медной проволоке пластинку металлического кадмия массой 60 г и выдерживают раствор при 80—90 °С около 2 суток до полного исчезновения голубой окраски. Изредка раствор перемешивают, счищают выделившуюся медь с кадмиевой пластинки и добавляют воду. Раствор оставляют еще на 3 суток.

Когда раствор приобретет заметную бурую окраску [от примеси Fe^{3+}, выпадающей в виде $Fe(OH)_3$], его отфильтровывают. В фильтрат добавляют 1 мл 30%-ной H_2O_2 и нагревают до выпадения $Fe(OH)_3$. Затем в смесь вносят 1 г активного угля и через несколько минут фильтруют. Раствор нагревают до 80—90 °С с небольшим количеством стружек металлического Cd

---

* Вместо HNO_3 можно взять 10 мл 30%-ной H_2O_2.

** Если применяли H_2O_2, то выпаривание досуха и прокаливание не проводят. Раствор упаривают до появления кристаллической пленки и подкисляют H_2SO_4 до кислой реакции по метиловому красному. После охлаждения приливают 20 мл этилового спирта, перемешивают, выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 30 °С.

и снова фильтруют. Фильтрат упаривают до кашицеобразного состояния, под конец перемешивая, охлаждают, кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 1—2 мл воды.

Выход 60—65 г. Таким методом часто удается получить препарат квалификации ч. д. а.

3. Очень эффективная очистка $CdSO_4$ от Fe, Cu, Co и Ni до содержания $\sim 10^{-5}\%$ — $10^{-6}\%$ достигается действием двух комплексообразователей с последующей сорбцией комплексов на активном угле *.

В раствор 100 г очищаемого препарата в 600 мл воды добавляют NH_4OH до начала выпадения $Cd(OH)_2$, затем при перемешивании приливают 1%-ный раствор диметилглиоксима до полного осаждения розового осадка диметилглиоксимата никеля. Через 30 мин добавляют диэтилдитиокарбамат натрия (15—20 г на каждый грамм примеси) в виде 3%-ного водного раствора. Через 15—20 мин добавляют 10 г активного угля марки А (щелочной), хорошо размешивают и фильтруют. К фильтрату приливают NH_4OH до слабощелочной реакции, добавляют $\sim 0{,}2$ г надсернокислого аммония $(NH_4)_2S_2O_8$ и кипятят до полного разложения этой соли. Далее раствор упаривают и отделяют кристаллы препарата, как указано в п. 2.

КАДМИЙ УГЛЕКИСЛЫЙ (КАДМИЙ КАРБОНАТ)

Cadmium carbonicum	Cadmium carbonate	Cadmiumkarbonat

$CdCO_3$ Мол. в. 172,41

Свойства

Белый порошок, пл. 4,258 г/см³. Нерастворим в воде (ПР = $52{,}2 \cdot 10^{-12}$), хорошо растворим в кислотах. При температуре выше 400 °С реактив разлагается с выделением CO_2 и переходит в CdO.

Приготовление

$CdCO_3$ можно получить, действуя углекислым аммонием на раствор соли кадмия:

$$CdSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = CdCO_3\downarrow + (NH_4)_2SO_4$$

В кипящий раствор 275 г $CdSO_4 \cdot {}^8/_3H_2O$ (х. ч.) в 800 мл воды приливают тонкой струей при механическом перемешивании нагретый до 45—50 °С раствор 200 г $(NH_4)_2CO_3$ (ч. д. а.) в 1 л воды. Смеси дают отстояться, затем осадок $CdCO_3$ промывают декантацией 30—40 раз горячей дистиллированной водой. При последних промываниях к воде следует добавлять немного $(NH_4)_2CO_3$, иначе осадок отстаивается чрезвычайно медленно. После отстаивания осадок промывают еще 2 раза горячей водой, отсасывают на воронке Бюхнера и сушат 3 ч при 120—150 °С.

Выход 175—180 г. (почти 100%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

КАДМИЙ УКСУСНОКИСЛЫЙ (КАДМИЙ АЦЕТАТ)

Cadmium aceticum	Cadmium acetate	Cadmiumacetat

$Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ Мол. в. 266,52

Свойства

Большие прозрачные кристаллы моноклинной системы, расплывающиеся во влажном воздухе. Пл. 2,01 г/см³. Реактив очень хорошо растворим в воде (свыше 50% безводной соли при 20 °С), нерастворим в диэтиловом эфире. Безводный $Cd(CH_3COO)_2$ имеет пл. 2,341 г/см³, т. пл. 256 °С.

* Ангелов И. И., Пятницкая Г. Н. Труды ИРЕА, 1958, т. 22, с. 155.

Приготовление

1. Препарат можно получить, растворяя окись кадмия в уксусной кислоте:

$$CdO + 2CH_3COOH = Cd(CH_3COO)_2 + H_2O$$

В 85 мл нагретой до 60—70 °С 30%-ной CH_3COOH (х. ч.) вносят небольшими порциями 29 г CdO (ч.). В конце растворения смесь тщательно перемешивают. Полученный раствор нагревают 30—40 мин, фильтруют через плотный фильтр и фильтрат упаривают * при 70—80 °С до плотности 1,61—1,62. Густую жидкость перемешивают стеклянной палочкой и оставляют до следующего дня. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат на пергаменте при комнатной температуре.

Выход 42—55 г (70—90%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Менее чистый препарат можно получить взаимодействием металлического кадмия с уксуснокислым свинцом:

$$Cd + Pb(CH_3COO)_2 = Cd(CH_3COO)_2 + Pb\downarrow$$

В отфильтрованный раствор 70 г $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ в 400 мл воды вносят 6 мл ледяной CH_3COOH (х. ч.) и 30 г металлического кадмия (ч.). Смесь нагревают при перемешивании до 30—40 °С. Конец реакции определяют пробой с H_2SO_4. Для этого к 5 мл раствора добавляют 5 мл H_2SO_4 (пл. 1,11). Реакция считается законченной, если в течение 30 мин не появляется мути или осадка $PbSO_4$. Затем раствор фильтруют, фильтрат упаривают до тех пор, пока его плотность не станет равной 1,77 и кристаллизуют, как описано в п. 1.

Выход ~ 45 г ($\sim 90\%$). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

КАДМИЙ ХЛОРИСТЫЙ (КАДМИЙ ХЛОРИД)

Cadmium chloratum	Cadmium chloride	Cadmiumchlorid

$CdCl_2$ Мол. в. 183,31
$CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$ Мол. в. 228,34

Свойства

Безводный препарат представляет собой белую массу, пл. 4,05 г/см³. Т. пл. 568, т. кип. 968 °С. Хорошо растворим в воде (52,6% при 19 °С), немного растворим в метиловом и этиловом спиртах.

Гидрат $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$ — кристаллы моноклинной системы, пл. 3,327 г/см³. При 33,8 °С $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$ переходит в $CdCl_2 \cdot H_2O$; ниже —5,6 °С устойчив тетрагидрат $CdCl_2 \cdot 4H_2O$.

Приготовление

1. Хлористый кадмий получают растворением металла в соляной кислоте.

В фарфоровую чашку (*под тягой*) помещают 30 мл соляной кислоты (ч., пл. 1,19) и вносят небольшими порциями 12 г гранулированного Cd

* $Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ весьма склонен к образованию пересыщенных растворов. Поэтому после окончания выпаривания всегда следует проверить «кристаллизуемость» раствора: проба жидкости, помещенная на часовое стекло, должна закристаллизоваться в течение 15 мин; в противном случае раствор необходимо еще немного упарить.

Внесение «затравки» (кристаллика готового уксуснокислого кадмия) облегчает процесс кристаллизации.

(техн. или ч.). Когда реакция прекратится, реакционную смесь нагревают до температуры не выше 40—60 °C. Раствор сливают с оставшегося металла, приливают в раствор 2—3 мл 3%-ной H_2O_2, кипятят 5—10 мин (для окисления примеси Fe^{2+}) и, слегка охладив, нейтрализуют свободную кислоту небольшим избытком $CdCO_3$. Далее нагревают до 80—90 °C, дают отстояться и отфильтровывают осадок $CdCO_3$ и $Fe(OH)_3$.

Фильтрат подкисляют соляной кислотой (ч. д. а.) до слабокислой реакции на конго красный, упаривают до появления кристаллической пленки и охлаждают до 15—20 °C. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при температуре не выше 33 °C. Если препарат получился не чисто белого цвета, то его перекристаллизовывают из воды.

2. Безводный $CdCl_2$ можно получить, прокаливая двойную соль хлористого кадмия и хлористого аммония:

$$CdCl_2 \cdot NH_4Cl = CdCl_2 + NH_3\uparrow + HCl\uparrow$$

Смешивают концентрированные растворы 53,5 г NH_4Cl (ч.) и 228 г $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$ (ч.). Полученную смесь выпаривают. Выпавшие белые игольчатые кристаллы двойной соли $CdCl_2 \cdot NH_4Cl$ отсасывают на воронке Бюхнера, сушат в эксикаторе над конц. H_2SO_4 и нагревают при 600 °C в токе сухого хлористого водорода до прекращения выделения белого дыма NH_4Cl. Оставшийся расплавленный $CdCl_2$ по охлаждении застывает в кристаллическую массу.

КАЛИЙ АЗОТИСТОКИСЛЫЙ (КАЛИЙ НИТРИТ)

Kalium nitrosum	Potassium nitrite	Kaliumnitrit

KNO_2 Мол. в. 85,11

Свойства

Белая волокнисто-кристаллическая масса, пл. 1,915 г/см³. В продажу реактив часто поступает в виде белых или слегка желтоватых палочек. Притягивает из воздуха влагу и расплывается, совершенно чистый KNO_2 не гигроскопичен. Т. пл. 440 °C.

Очень хорошо растворим в воде (75,4% при 20 °C), водный раствор имеет щелочную реакцию. Мало растворим в метиловом спирте, нерастворим в ацетоне и 94—100%-ном этиловом спирте, в разбавленном спирте растворим.

Приготовление

1. Высокопроцентный препарат, загрязненный только небольшим количеством серебра в виде комплексного иона $Ag(NO_2)_2^-$, может быть получен по методике*, основанной на взаимодействии азотистокислого серебра и хлористого калия:

$$AgNO_2 + KCl = AgCl\downarrow + KNO_2$$

К водной суспензии $AgNO_2$ постепенно при перемешивании прибавляют стехиометрическое количество KCl. В конце процесса лучше оттитровывать $AgNO_2$ разбавленным раствором KCl, пока реакционная смесь не перестанет содержать ионы Ag^+ и Cl^- (проба соответственно с KCl и $AgNO_3$). Смесь фильтруют, фильтрат выпаривают в вакууме (200 мм рт. ст.) досуха и полученный продукт перекристаллизовывают из воды.

В первой фракции кристаллов содержится 99,66% KNO_2; 0,32% H_2O, 0,007% Ag^+. Ионы SO_4^{2-} отсутствуют.

2. Для получения больших количеств препарата можно использовать реакцию между азотнокислым калием и губчатым свинцом:

$$KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO$$

* Славина Д. С. Труды ИРЕА, 1930, т. 10, с. 21.

Раствор KNO_3 обрабатывают в течение 2 ч при нагревании на водяной бане избытком губчатого свинца, полученного действием металлического цинка на раствор $Pb(CH_3COO)_2$. На 1 вес. ч. KNO_3 берут 2 вес. ч. Pb. По окончании процесса в раствор пропускают струю чистой двуокиси углерода для осаждения Pb^{2+}. Раствор фильтруют, фильтрат упаривают до консистенции масла и, отделив кристаллы оставшегося KNO_3, масло обрабатывают 90%-ным этиловым спиртом до прекращения выпадения кристаллов KNO_3. Последние отсасывают на воронке Бюхнера и фильтрат, содержащий KNO_2, упаривают на водяной бане. По охлаждении кристаллы KNO_2 отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в вакуум-эксикаторе.

Выход 60%. Препарат свободен от Cl^-, SO_4^{2-} и тяжелых металлов, но содержит всего 80% KNO_2 (остальное KNO_3).

3. Для получения в больших количествах препарата реактивной чистоты разработана методика, основанная на обратимой реакции:

$$K_2CO_3 + 2NaNO_2 \rightleftarrows 2KNO_2 + Na_2CO_3$$

и различной растворимости образующихся KNO_2 и Na_2CO_3.

В горячий раствор 1200 г K_2CO_3 (ч. д. а.) в 1110 мл воды приливают горячий раствор 1248 г $NaNO_2$ (ч. д. а.) в 1340 мл воды. Полученную смесь упаривают на водяной бане при перемешивании до плотности 1,47 при 70 °C (или 1,50 при 20 °C). Выпадающие кристаллы гидратов Na_2CO_3 периодически вычерпывают, отсасывают на воронке Бюхнера и фильтраты присоединяют к основному реакционному раствору. После охлаждения раствора выпавшие еще кристаллы $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ отделяют и фильтрат вторично упаривают до плотности 1,62 (при 20 °C); теперь при охлаждении выпадает KNO_2, загрязненный Na_2CO_3 и требующий перекристаллизации*. Последовательным упариванием маточных растворов выделяют еще несколько фракций кристаллов препарата, обычно соответствующего реактиву квалификации х. ч. и ч. д. а. Препарат сушат при 60—70 °C, часто перемешивая, быстро охлаждают и переносят в банку с притертой пробкой.

Выход около 1,5 кг KNO_2. Метод дает хорошие результаты только при работе с большим количеством реактивов.

4. Для получения высокопроцентного препарата можно использовать метод, рекомендованный для $NaNO_3$ (см. разд. «Натрий азотистокислый», приготовление, п. 3). В этом случае NaOH заменяют эквивалентным количеством KOH.

КАЛИЙ АЗОТНОКИСЛЫЙ (КАЛИЙ НИТРАТ, КАЛИЕВАЯ СЕЛИТРА)

Kalium nitricum	Potassium nitrate	Kaliumnitrat Kalisalpeter

KNO_3 Мол. в. 101,11

Свойства

Бесцветные прозрачные призматические кристаллы ромбической системы. Пл. 2,109 г/см³. Реактив устойчив на воздухе. Хорошо растворим в воде (24,1% при 20 °C) и разбавленном этиловом спирте, почти нерастворим в абсолютном спирте. При 334 °C плавится в подвижную жидкость, которая при дальнейшем нагревании разлагается на O_2 и KNO_2.

Приготовление**

* По другим данным (Информ. бюл. Промышленность химических реактивов. М., изд. ИРЕА, 1963, № 1, с. 6) рекомендуется первое упаривание проводить до плотности 1,58, а второе — до плотности 1,72—1,80.

** О получении солей K^+ особой чистоты см. Б. Д. Степин. Труды ИРЕА, 1967, т. 30, с. 109.

Чистый препарат легко получить перекристаллизацией технической калиевой селитры.

Растворяют 100 г селитры в 80 мл горячей воды. Раствор фильтруют через складчатый фильтр и охлаждают при перемешивании. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при комнатной температуре. Если использовать маточный раствор, то можно добиться выхода препарата до 97%.

Для удаления примеси Fe^{3+} к раствору перед фильтрованием добавляют 0,1 г K_2CO_3 (ч.), кипятят и фильтруют.

Возможную примесь KNO_2 удаляют следующим образом. В раствор 400 г KNO_3 в 900 мл воды добавляют 20 мл HNO_3 (пл. 1,40) и приливают по каплям раствор $KMnO_4$ до появления неисчезающей красной окраски. Добавляя 2—3 капли раствора щавелевой кислоты, разрушают окраску и для осаждения содержащегося теперь в растворе Mn^{2+} прибавляют K_2CO_3 до слабощелочной реакции. Осадок $MnCO_3$ отфильтровывают, осторожно нейтрализуют фильтрат HNO_3 до нейтральной реакции и упаривают до образования кристаллической пленки. Отделение кристаллов препарата проводят, как указано выше.

КАЛИЙ БОРОФТОРИСТОВОДОРОДНЫЙ (КАЛИЙ БОРОФТОРИД)

Kalium borofluoricum	Potassium borofluoride	Kaliumborofluorid Borfluorwasserstoffsaures Kalium

KBF_4 Мол. в. 125,91

Свойства

Бесцветные кристаллы кубической или ромбической системы, пл. 2,50 г/см³. Т. пл. 529,5 °С. Реактив мало растворим в воде (0,44% при 20 °С), нерастворим в этиловом спирте при комнатной температуре.

Приготовление

Препарат можно получить по методике, основанной на синтезе борофтористоводородной кислоты (из HF и H_3BO_3) с последующей ее нейтрализацией гидроокисью калия *:

$$H_3BO_3+4HF=HBF_4+3H_2O$$

$$HBF_4+KOH=KBF_4+H_2O$$

В платиновую чашку ** помещают 100 г 47%-ной фтористоводородной кислоты, охлаждают до 0 °С и вносят небольшими порциями, с интервалами в несколько минут, 35,5 г растертой борной кислоты. Смесь оставляют на 5—6 ч при комнатной температуре для завершения реакции образования HBF_4. Затем чашку с раствором снова охлаждают до 0 °С и медленно, при непрерывном перемешивании, добавляют 5 н. раствор KOH до щелочной реакции по метиловому оранжевому (около 115 мл). Раствор выдерживают при 0 °С до полного выделения кристаллов соли.

Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз холодной водой, затем этиловым спиртом и, наконец, диэтиловым эфиром.

Выход 62—67 г (86—93%).

---

* В кн.: Неорганические синтезы. Пер. с англ., Под ред. Д. И. Рябчикова. Вып. I. М., Издатинлит, 1951, 262 с., См. с. 28.

** Если не требуется препарат высокой чистоты, то платиновую чашку можно заменить пластмассовой.

КАЛИЙ БРОМИСТЫЙ (КАЛИЙ БРОМИД)

Kalium bromatum	Potassium bromide	Kaliumbromid

KBr Мол. в. 119,01

Свойства

Бесцветные блестящие кристаллы кубической системы, пл. 2,75 г/см³ при 25 °С. Т. пл. 730, т. кип. 1380 °С. Реактив устойчив на воздухе. Хорошо растворим в воде (39,4% при 20 °С), раствор имеет нейтральную реакцию. Мало растворим в этиловом спирте (0,5% при 20 °С).

Приготовление

1. В больших количествах бромистый калий получают обычно взаимодействием углекислого калия и бромного железа:

$$3K_2CO_3+2FeBr_3+3H_2O=6KBr+2Fe(OH)_3\downarrow+3CO_2\uparrow$$

В кипящий раствор 150 г K_2CO_3 (техн.) в 150 мл воды приливают небольшими порциями при перемешивании 50%-ный раствор $FeBr_3$ (техн.) до тех пор, пока проба жидкости не перестанет окрашиваться в красный цвет от фенолфталеина. Для удаления примеси сульфатов к реакционной смеси добавляют разбавленный раствор 3—4 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (ч.). Количество $Ba(OH)_2$ контролируют тем, что пробы отфильтрованного реакционного раствора не должны давать осадка ни с $Ba(OH)_2$, ни с 2 н. H_2SO_4.

К смеси добавляют KOH до слабощелочной реакции на фенолфталеин и дают отстояться. Смесь фильтруют, осадок дважды промывают водой и фильтрат вместе с промывными водами упаривают до плотности 1,4. Оставшийся раствор фильтруют через двойной фильтр и упаривают до $^1/_3$ объема. Затем охлаждают, выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат при 120 °С.

Выход 100 г.

2. Препарат, почти свободный от Cl^-, можно получить по методике *, основанной на низкой растворимости бромистого калия в крепкой бромистоводородной кислоте.

В насыщенный (38%-ный) раствор препарата приливают 40—48%-ную бромистоводородную кислоту. Выпавшие кристаллы быстро отсасывают на воронке Бюхнера и высушивают.

Содержание Cl^- в полученном препарате не превышает 0,09—0,15% (при начальном содержании 0,8—1,2%). Трехкратная очистка таким методом позволяет получить препарат с содержанием Cl^- менее 0,005%.

3. Препарат особой чистоты (с содержанием Fe и тяжелых металлов менее $1 \cdot 10^{-5}$%) можно получить очисткой реактива ч. д. а. адсорбционно-комплексообразовательным методом **.

Растворяют 500 г KBr в 1,5 л воды и постепенно приливают 60 мл 3%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия. Через 30 мин вносят 30 г активного угля марки А (щелочной), предварительно хорошо промытого теплой (60 °С) дистиллированной водой. Через 20 мин уголь отфильтровывают и трижды промывают его водой, собирая промывные воды отдельно. Основной фильтрат (1,65—1,70 л, пл. 1,18) упаривают до выделения большого количества кристаллов и охлаждают. Кристаллы отжимают и сушат при 80 °С.

Выход 400 г (80%).

Маточный раствор (110—120 мл) вместе с промывными водами упаривают досуха, получая около 70 г KBr квалификации ч.

---

* Петров Н. А., Ильин А. А. Труды ИРЕА, 1939, т. 16, с. 14.

** Лурье С. Н., Ангелов И. И., Раковская В. А. Труды ИРЕА, 1959, т. 23, с. 29.

КАЛИЙ БРОМНОВАТОКИСЛЫЙ (КАЛИЙ БРОМАТ)

Kalium bromicum	Potassium bromate	Kaliumbromat

$KBrO_3$ Мол. в. 167,00

Свойства

Бесцветные ромбоэдрические кристаллы, пл. 3,27 г/см³. Около 370 °C реактив плавится с разложением на KBr и O_2. Сухой $KBrO_3$ может вызвать воспламенение некоторых органических веществ (спирта, глицерина и др.). Растворим в воде (6,4% при 20 °C), мало растворим в этиловом спирте. Насыщенный водный раствор кипит при 104 °C.

Приготовление

1. Для получения препарата реактивной чистоты разработана методика, основанная на реакциях:

$$Br_2 + 2KOH = KBrO + KBr + H_2O$$

$$KBrO + 2Cl_2 + 4KOH = KBrO_3 + 4KCl + 2H_2O$$

$$KBr + 3Cl_2 + 6KOH = KBrO_3 + 6KCl + 3H_2O$$

В большой фарфоровый стакан наливают 1050 мл отфильтрованного 30%-ного раствора KOH (техн.) и из капельной воронки с трубкой, доходящей до дна стакана, очень медленно, при постоянном перемешивании, приливают (*под тягой*) 110 г брома. Полученный раствор насыщают (*под тягой*) хлором. Окончание насыщения определяют следующим образом. Пробу раствора (10 мл) разбавляют 10 мл воды, кипятят до полного удаления Br_2 и Cl_2 (подокрахмальная бумажка не должна синеть в парах жидкости) и добавляют каплю раствора фенолфталеина. При полном насыщении хлором проба раствора не должна окрашиваться в красный цвет.

Реакционный раствор охлаждают до 15 °C, отделяют выпавшую смесь кристаллов $KBrO_3$ и KCl (300—350 г) и в течение нескольких часов размешивают их с 150 мл воды. Оставшиеся кристаллы $KBrO_3$ отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 100 мл воды и отделяют. Получают 200—240 г сырого $KBrO_3$.

Для перекристаллизации препарат растворяют в 1 л горячей воды, фильтруют, упаривают до появления кристаллической пленки и охлаждают. Выделившиеся кристаллы (около 150 г) вторично перекристаллизовывают из 800 мл воды. Полученные кристаллы сушат при 80—85 °C.

Выход 100—125 г. Из маточных растворов от первой и второй кристаллизации можно получить при упаривании еще некоторое количество менее чистого препарата.

2. Чистый $KBrO_3$ можно получить электролизом горячего (50—70 °C) раствора, содержащего 450 г/л KBr (ч.). В ходе электролиза образуются KOH и Br_2, которые реагируют между собой:

$$6KOH + 3Br_2 = KBrO_3 + 5KBr + 3H_2O$$

Катодом служит перфорированная пластина из нержавеющей стали, анодом — ряд платиновых проволок, укрепленных при помощи эбонитовых прокладок на расстоянии 5 мм от катода.

Катодная плотность тока должна составлять 0,4—0,5 А/см², анодная — 1 А/см². Расход энергии 4,5—5 квт-ч на 1 кг $KBrO_3$. Выпавшие кристаллы $KBrO_3$, содержащие примесь KBr (3—4%), отсасывают на воронке Бюхнера и промывают дистиллированной водой (на 400 г соли берут 1,5 л воды). Получают 360 г (73—79% по току) препарата с содержанием 99,7% $KBrO_3$ и 0,3% KBr. Для окончательной очистки препарат перекристаллизовывают, как указано в п. 1.

КАЛИЙ ГИДРООКИСЬ (ЕДКОЕ КАЛИ)

Kalium hydricum Kalium hydroxydatum Kalium oxydatum hydricum Kalium causticum	Potassium hydroxide Caustic potash	Kaliumhydroxid Kaliumhydrat Ätzkali

KOH Мол. в. 56,11

Свойства

Белая, просвечивающая, чрезвычайно едкая кристаллическая масса (кристаллы ромбической системы), пл. 2,044 г/см³. Т. пл. 400 °C (безводного препарата), т. кип. 1320—1326 °C. Реактив жадно поглощает из воздуха влагу и CO_2, расплываясь при этом и переходя в K_2CO_3. Свойства твердого KOH как осушителя можно характеризовать следующими данными. Давление паров H_2O над KOH при комнатной температуре составляет 0,002 мм рт. ст.; воздух, просушенный твердым KOH, содержит при 25 °C 0,002 мг/л, а при 50 °C 0,007 мг/л H_2O.

В воде растворяется чрезвычайно легко (51,7% при 15 °C) с сильным разогреванием. Реактив не рекомендуется хранить в банках с притертыми пробками, так как последние быстро «заедает».

Приготовление

При работах с крепкими растворами щелочи или расплавленными щелочами следует защищать глаза плотно прилегающими (автомобильными) очками или стеклянным экраном.

1. KOH можно получить взаимодействием гидроокиси бария с сернокислым калием:

$$Ba(OH)_2 + K_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2KOH$$

В железной чашке растворяют 300 г кристаллического $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (ч.) в 1 л воды и прибавляют горячий концентрированный раствор 120 г K_2SO_4 (ч.) до тех пор, пока капля отстоявшейся жидкости уже не будет давать осадка ни с H_2SO_4, ни с раствором $Ba(OH)_2$ (пробу проводят на часовом стекле, помещенном на черной бумаге). Реакционный раствор быстро фильтруют через складчатый фильтр и фильтрат малыми порциями возможно быстрее упаривают в серебряной чашке, пока не наступит спокойное плавление. Жидкую массу переливают в большую серебряную или никелевую чашку, наклоняя последнюю кругообразно, так чтобы масса застыла ровным слоем. Полученные корки измельчают и еще в горячем состоянии переносят в банки с резиновыми или корковыми пробками, которые заливают парафином.

2. Для очистки технического KOH его настаивают несколько дней с 3-кратным количеством этилового спирта. Прозрачный раствор сливают с осевшей на дне твердой и сиропообразной массы. Основное количество спирта отгоняют, а остальное количество выпаривают в серебряной чашке до сплавления KOH. Дальнейшую обработку проводят, как описано в п. 1.

3. Для очистки щелочей (KOH и $NaOH$) от незначительной примеси кальция, мешающего некоторым микроопределениям, предложен метод, основанный на сорбции кальция окисленным углем *.

10—20%-ный раствор щелочи реактивной чистоты пропускают через колонку с окисленным углем со скоростью 2—3 мл/мин. Высота колонки должна быть не менее 400 мм. Таким способом достигается практически полная очистка от кальция.

Окисленный уголь готовят окислением активного угля БАУ 66%-ной азотной кислотой. Уголь должен быть предварительно тщательно обеззолен.

---

* Горбенко Ф. П., Тарковская И. А., Олевинский М. И. ЖПХ, 1964, т. 37, № 12, с. 2745.

КАЛИЙ ДВУХРОМОВОКИСЛЫЙ (КАЛИЙ БИХРОМАТ, КАЛИЕВЫЙ ХРОМПИК)

Kalium bichromicum	Potassium bichromate	Kaliumbichromat

$K_2Cr_2O_7$ Мол. в. 294,19

Свойства

Оранжево-красные безводные кристаллы триклинной системы в виде игл или пластинок, пл. 2,684 г/см^3. Реактив растворим в воде (11,1% при 20 °С), нерастворим в этиловом спирте. Желто-красный раствор $K_2Cr_2O_7$ слабо окрашивает лакмусовую бумагу в красный цвет. При кипячении раствор приобретает интенсивную темно-красную окраску. При 398 °С $K_2Cr_2O_7$ плавится в темно-коричневую жидкость, застывающую при охлаждении в кристаллическую массу. Выше 500 °С разлагается на Cr_2O_3, O_2 и K_2CrO_4.

Калий двухромовокислый вредно действует на организм человека, разрушая кожные покровы, дыхательные пути и хрящевые ткани.

Очистка

Работу следует проводить под тягой в резиновых перчатках.

Растворяют 100 г $K_2Cr_2O_7$ (техн.) в 1 л горячей воды. Раствор фильтруют и фильтрат упаривают до $^1/_7$ от первоначального объема. Оставшийся раствор охлаждают при энергичном перемешивании для получения возможно мелких кристаллов (так как они более чистые). Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 2—3 раза ледяной водой и трижды перекристаллизовывают *.

Перекристаллизацию ведут следующим образом. Растворяют 100 г соли в 150 мл кипящей воды и при энергичном размешивании выливают раствор тонкой струей в фарфоровую чашку. По охлаждении кристаллы отсасывают на платиновом конусе или, в крайнем случае, на воронке с пористой стеклянной пластинкой и сушат 2—3 ч при 100—105 °С. Затем измельчают снова и сушат при 200 °С в течение 10—12 ч. Сплавлять препарат не рекомендуется во избежание образования следов Cr_2O_3.

Получают чистейший препарат, пригодный для установки титра. Анализом полученного таким путем препарата найдено 99,92%, 99,98% и 100,00% $K_2Cr_2O_7$.

КАЛИЙ ЖЕЛЕЗИСТОСИНЕРОДИСТЫЙ [КАЛИЙ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТ(II), КАЛИЙ ФЕРРОЦИАНИД, ЖЕЛТАЯ КРОВЯНАЯ СОЛЬ]

Kalium ferrocyanatum Kalium borussicum flavum	Potassium ferrocyanide Yellow prussiate of potash	Kaliumferrocyanid Gelbes Blutlaugensalz Ferrocyankalium

$K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ Мол. в. 422,42

Свойства

Светло-желтые пластинчатые или октаэдрические кристаллы, пл. 1,85 г/см^3. Реактив устойчив на воздухе. При нагревании до 70 °С теряет кристаллизационную воду и белеет; при сильном накаливании разлагается с выделением азота на KCN и Fe_3C. Растворим в воде (22,4% при 20 °С), нерастворим в этиловом спирте и диэтиловом эфире. В водном растворе при продолжительном хранении, особенно на солнечном свету, реактив постепенно разлагается.

---

* Если исходным продуктом является не технический хромпик, а калий двухромовокислый реактивной квалификации, то очистку его сразу можно начинать с перекристаллизации.

Очистка

Калий железистосинеродистый в присутствии кислот или кислых солей, особенно при нагревании, разлагается с выделением синильной кислоты — сильнейшего яда, вдыхание которого опасно для жизни. Поэтому с кислыми растворами $K_4[Fe(CN)_6]$ следует работать под тягой и в резиновых перчатках.

1. Препарат реактивной квалификации можно получить перекристаллизацией технической соли.

Растворяют 110 г $K_4[Fe(CN)_6]\cdot 3H_2O$ (техн.) в 150 мл воды. Раствор упаривают до тех пор, пока плотность его не станет равной 1,2, добавляют 0,1 г активного угля, размешивают и после отстаивания в течение 10 мин фильтруют. Выпавшие при охлаждении фильтрата кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 5 мл воды и сушат при комнатной температуре.

Выход 70—73 г (~ 65%).

При работе с большими количествами препарата целесообразно использовать маточные растворы, заменяя ими воду при растворении новой порции соли. В этом случае растворяют 75 г соли в 100 мл маточного раствора от предыдущей кристаллизации и 30 мл воды. Маточный раствор рекомендуется предварительно очистить от SO_4^{2-}. Для этого в него добавляют понемногу $Ba(OH)_2$ до почти полного осаждения $BaSO_4$ и осадок отфильтровывают.

2. Очень чистый и устойчивый препарат получается при добавлении этилового спирта к насыщенному раствору $K_4[Fe(CN)_6]$. Желтоватый мелкозернистый осадок отфильтровывают, промывают спиртом и сушат при комнатной температуре до постоянной массы.

Препарат рекомендуется хранить в плотно закрытой банке.

КАЛИЙ ЖЕЛЕЗОСИНЕРОДИСТЫЙ [КАЛИЙ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТ(III), КАЛИЙ ФЕРРИЦИАНИД, КРАСНАЯ КРОВЯНАЯ СОЛЬ]

Kalium ferricyanatum Kalium borussicum rubrum	Potassium ferricyanide Red prussiate of potash	Kaliamferricyanid Ferricyankalium Rotes Blutlaugensalz

$K_3[Fe(CN)_6]$ Мол. в. 329,26

Свойства

Темно-красные ромбические призмы (в измельченном виде — желтый порошок), пл. 1,894 г/см^3. Реактив растворим в воде (31,5% при 20 °С). В водном растворе соль постепенно на свету переходит в $K_4[Fe(CN)_6]$.

В щелочной среде $K_3[Fe(CN)_6]$ является сильным окислителем, способным переводить, например, Cr^{3+} в CrO_4^{2-} и Pb^{2+} в PbO_2.

Очистка

Калий железосинеродистый при нагревании с разбавленными сильными кислотами разлагается с выделением синильной кислоты — сильнейшего яда, вдыхание которого опасно для жизни. Поэтому с кислыми растворами $K_3[Fe(CN)_6]$ следует работать под тягой и в резиновых перчатках.

Препарат, соответствующий реактиву квалификации ч.д.а., удается получить при перекристаллизации технического $K_3[Fe(CN)_6]$.

Растворяют 130—135 г $K_3[Fe(CN)_6]$ (техн.) в 350 мл воды при перемешивании и нагревании не выше 70 °С. Раствор фильтруют и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством воды и сушат при комнатной температуре.

Выход 50 г (37—38%). При многократной перекристаллизации с использованием маточных растворов для растворения соли можно повысить выход до 80—90%.

КАЛИЙ ИОДИСТЫЙ (КАЛИЙ ИОДИД)

Kalium jodatum	Potassium iodide	Kaliumjodid

KI Мол. в. 166,01

Свойства

Прозрачные или матовые кристаллы кубической системы, устойчивые в сухом воздухе. Пл. 3,115 г/см³. При 686 °С соль плавится, затвердевая при охлаждении в кристаллическую массу с перламутровым блеском. Т. кип. 1323 °С.

Реактив очень хорошо растворяется в воде (56,2% при 20 °С) с поглощением тепла. Водный раствор на свету постепенно желтеет, выделяя свободный иод. Раствор KI растворяет иод, образуя непрочное соединение KI_3. Иодистый калий растворим в этиловом спирте (14,3% при 20 °С) и ацетоне. Горячий спирт растворяет очень большое количество KI; по охлаждении последний осаждается в виде игл. Несколько растворим также в пиридине.

Приготовление

1. Иодистый калий можно получить, разлагая иодное железо раствором углекислого калия:

$$3Fe + 4I_2 = Fe_3I_8$$

$$Fe_3I_8 + 4K_2CO_3 = Fe_3O_4\downarrow + 8KI + 4CO_2\uparrow$$

В колбу емкостью 250 мл вносят 7—8 г железных опилок, 50 мл воды и прибавляют (*под тягой*) небольшими порциями 25 г иода при частом взбалтывании. Смесь слегка нагревают до полного растворения иода; раствор имеет темно-желтый или зеленый цвет.

Слитую с избытка железных опилок жидкость нагревают до кипения и вливают в кипящий раствор 17 г K_2CO_3 (техн.) в 50 мл воды. Полученную густую смесь переливают в фарфоровую чашку и нагревают дальше. По мере осаждения Fe_3O_4 эта смесь становится жидкой. Отфильтрованная проба должна быть бесцветной и не содержать железа (проба раствора с NH_4OH не должна давать бурого осадка $Fe(OH)_3$; в противном случае к кипящему раствору добавляют еще немного K_2CO_3). Смесь фильтруют, осадок Fe_3O_4 промывают, соединяя промывные воды с фильтратом. Фильтрат нагревают до сильного кипения, снова фильтруют, упаривают до образования кристаллической пленки и медленно кристаллизуют (сначала в теплом месте, затем на холоду). Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают малым количеством ледяной воды. Промывные воды соединяют с маточным раствором и упаривают до получения кристаллов.

Выход 25—30 г (75—90% по иоду).

2. Препарат реактивной чистоты можно получить, переводя иод в иодат KIO_3 и восстанавливая последний сероводородом:

$$3I_2 + 6KOH = KIO_3 + 5KI + 3H_2O$$

$$KIO_3 + 3H_2S = KI + 3S\downarrow + 3H_2O$$

Иод (техн.), промытый 3—4 раза водой, растворяют в 30%-ном растворе KOH (техн.). Через полученный раствор пропускают (*под тягой*) H_2S до насыщения *. Затем реакционный раствор подкисляют H_2SO_4 до слабокислой

* Чукавин М. К. Зав. лаб., 1935, т. 4, № 11, с. 1408.

реакции на конго, нагревают на водяной бане до тех пор, пока перестанет ощущаться запах H_2S, и обрабатывают суспензией $BaCO_3$ для связывания SO_4^{2-}, проверяя по пробе полноту осаждения. Осадок отфильтровывают и промывают водой.

Фильтрат вместе с промывными водами можно непосредственно применять в качестве раствора KI; упариванием фильтрата до начала кристаллизации получают препарат в твердом виде.

3. Иодистый калий можно получить, обрабатывая иод щелочью и перекисью водорода:

$$3I_2 + 6KOH = 5KI + KIO_3 + 3H_2O$$

$$KIO_3 + 3H_2O_2 = KI + 3O_2 + 3H_2O$$

В охлажденный до 8—10 °С раствор 40 г KOH (техн.) в 160 мл воды вносят в течение 10—15 мин при охлаждении и перемешивании 46 мл 30%-ной H_2O_2. Щелочной раствор H_2O_2 в течение 20—30 мин при 20 °С (*не выше*) приливают к раствору 100 г иода (техн.) и 125 г KI в 150 мл воды. В полученный раствор вносят еще 100 г иода и то же количество щелочного раствора H_2O_2. Прибавление указанных количеств растворов иода и H_2O_2 повторяют еще два раза, затем вводят пятую порцию иода и раствор H_2O_2, содержащий 72 мл перекиси водорода и 240 мл 25%-ного раствора KOH, до исчезновения окраски иода (происходит резкое изменение окраски раствора от красной до желтой). Полученный раствор, содержащий около 550 г KI и 3 г KOH в 1 л и не содержащий KIO_3, обрабатывают 10 г активного угля, фильтруют и осаждают SO_4^{2-}, прибавляя эквивалентное количество $Ba(OH)_2$ или $BaCO_3$ (проба на полноту осаждения). Раствор снова фильтруют, упаривают и кристаллизуют. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и отмывают от щелочи 100 мл насыщенного раствора KI.

Выход препарата с использованием маточных растворов 97% (по иоду).

4. Накапливающийся в аналитических лабораториях осадок иодистой меди CuI (при иодометрическом определении меди) может быть легко переработан на KI. Собранную в количестве 800—1000 г CuI помещают в фарфоровый стакан или чашку емкостью 2—3 л и обрабатывают при нагревании и перемешивании 20%-ным раствором KOH (техн.), взяв его на 5—7% меньше, чем требуется по реакции:

$$2CuI + 2KOH = Cu_2O + 2KI + H_2O$$

После того как выпадет красно-бурый осадок Cu_2O, реакционную смесь кипятят 10 мин, при этом реакция раствора должна оставаться слабощелочной (на фильтровальную бумагу наносят каплю 1%-ного раствора тимолфталеина и каплю испытуемой жидкости, на обратной стороне бумаги должно появиться синее пятно; в противном случае в реакционный раствор добавляют немного KOH).

Осадок отфильтровывают. Фильтрат упаривают до объема 1 л и при 60—70 °С добавляют растертый иод в таком количестве, чтобы окраска раствора стала слабо-коричневой. Не прекращая нагревания, раствор насыщают (*под тягой*) сероводородом и дают отстояться. На следующий день осадок (CuS + S) отфильтровывают, промывают его водой и нагревают фильтрат до исчезновения запаха H_2S. Затем раствор кипятят 10—15 мин (до обесцвечивания) с 1—2 г активного угля и фильтруют. Фильтрат упаривают на водяной бане, добавляют очень немного I_2 до появления буроватой окраски, которую обесцвечивают 2—3 каплями 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$. Наконец, раствор упаривают до образования густой кристаллической пленки и оставляют на несколько дней, после чего выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера. Из маточных растворов можно получить еще значительное количество KI.

КАЛИЙ ЙОДНОВАТОКИСЛЫЙ (КАЛИЙ ЙОДАТ)

Kalium jodicum	Potassium iodate	Kaliumjodat

KIO_3 Мол. в. 214,00

Свойства

Бесцветные матовые или молочно-белые кристаллы кубической системы, пл. 3,89 г/см³. Реактив плавится при 560 °С; при значительно более высокой температуре разлагается, подобно $KClO_3$, на O_2 и KI. Растворим в воде (7% при 20 °С), реакция раствора нейтральная; нерастворим в этиловом спирте.

KIO_3 — сильный окислитель; в смеси с органическими веществами взрывается при ударе.

Приготовление

Йодноватокислый калий можно получить нейтрализацией кислой соли $KIO_3 \cdot HIO_3$ раствором гидроокиси калия:

$$KIO_3 \cdot HIO_3 + KOH = 2KIO_3 + H_2O$$

В горячий (70—80 °С) раствор 200 г $KIO_3 \cdot HIO_3$ (техн.) в 1100 мл воды постепенно приливают 30%-ный раствор KOH (техн.) до щелочной реакции на лакмус (65—70 мл). Раствор фильтруют и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы KIO_3 отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 40 мл воды.

К маточному раствору добавляют 100 г $KIO_3 \cdot HIO_3$, снова приливают 30%-ный раствор KOH до щелочной реакции (30—35 мл), фильтруют и кристаллизуют. Маточный раствор от второй кристаллизации (около 1 л) упаривают до образования пленки кристаллов и оставляют кристаллизоваться. Кристаллы KIO_3, полученные в результате всех трех кристаллизаций, объединяют, получая около 240 г соли.

Для перекристаллизации растворяют 150 г KIO_3 в 1 л горячей (70—80 °С) воды, фильтруют и охлаждают. Выпавшие кристаллы (около 75 г) отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 50 мл воды. К маточному раствору вместе с промывными водами добавляют 200—250 мл воды и оставшиеся 90 г сырого KIO_3. После нагревания, фильтрования и охлаждения получают еще 85 г KIO_3. Вторичный маточный раствор (около 1 л) упаривают до образования пленки и кристаллизуют, получая дополнительно 50 г KIO_3.

Полученный препарат (210 г) подвергают вторичной перекристаллизации при таких же условиях. Сначала растворяют 125—130 г KIO_3 в 900 мл воды. После отделения кристаллов к маточному раствору добавляют 250 мл воды и оставшиеся 80—85 г KIO_3. Наконец, второй маточный раствор упаривают до образования кристаллической пленки и охлаждают. Кристаллы всех фракций объединяют и сушат на пергаментной бумаге при 30—40 °С.

Выход 175 г (54%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

Последние маточные растворы целесообразно использовать для получения HIO_3.

КАЛИЙ ЙОДНОВАТОКИСЛЫЙ КИСЛЫЙ (КАЛИЙ БИЙОДАТ)

Kalium bijodicum	Potassium biiodate	Kaliumbijodat

$KIO_3 \cdot HIO_3$ Мол. в. 389,92

Свойства

Бесцветные кристаллы ромбической или моноклинной системы, растворимые в воде (1,3% при 15 °С).

Приготовление

$KIO_3 \cdot HIO_3$ можно получить окислением иода хлорноватокислым калием (бертолетовой солью):

$$2KClO_3 + I_2 + HCl = KIO_3 \cdot HIO_3 + Cl_2\uparrow + KCl$$

В колбе, снабженной двугорлой насадкой (рис. 23), растворяют при нагревании на масляной бане 100 г $KClO_3$ (техн.) в 250—300 мл воды. Затем через отверстие насадки вливают 3—4 мл соляной кислоты (пл. 1,12) и тотчас же вносят 5—6 г иода.

Вначале реакция почти не идет, а происходит растворение иода с образованием ICl. По мере растворения вносят новые порции иода (по 5 г). Начавшаяся реакция протекает очень бурно с большим выделением тепла, поэтому нагревание прекращают. Иод следует вносить в колбу достаточно быстро, чтобы смесь без подогревания оставалась жидкой. Если начинают выпадать кристаллы, то смесь нагревают. Всего вносят 115 г иода, иногда немного больше. Иод частично возгоняется, газообразные продукты реакции улавливают в склянке с раствором KOH. О конце реакции судят по неисчезающей желтой окраске раствора. По окончании реакции прибавляют несколько кристаллов $KClO_3$, при этом реакционный раствор обесцвечивается. Жидкость быстро выливают в большую фарфоровую чашку и оставляют на несколько часов. Выпавший осадок $KIO_3 \cdot HIO_3$ отсасывают на воронке Бюхнера.

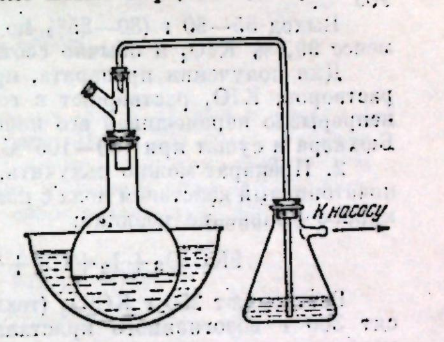


Рис. 23. Прибор для получения $KIO_3 \cdot HIO_3$.

Сырой продукт (около 200 г) растворяют в 1 л горячей воды, фильтруют и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 100 мл воды и перекристаллизовывают еще раз из 800 мл воды. Кристаллы отсасывают, сушат при 30—40 °С и помещают в банку с притертой пробкой.

Выход 80 г (45% по иоду). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

Маточный раствор можно переработать на KIO_3.

КАЛИЙ ЙОДНОКИСЛЫЙ (КАЛИЙ ПЕРИОДАТ)

Kalium perjodicum	Potassium periodate	Kaliumperjodat

KIO_4 Мол. в. 230,01

Свойства

Белый кристаллический порошок, пл. 3,618 г/см³. Т. пл. 582 °С. Мало растворим в воде (0,334% при 15 °С), нерастворим в этиловом спирте.

KIO_4 сильный окислитель, способный, например, окислять Mn^{2+} до MnO_4^-.

Приготовление

1. Йоднокислый калий можно получить, окисляя йодноватокислый калий KIO_3 надсернокислым калием в щелочной среде*:

$$KIO_3 + K_2S_2O_8 + 2KOH = KIO_4 + 2K_2SO_4 + H_2O$$

* Сырокомский В. С., Меламед С. И. Зав. лаб., 1949, т. 8, с. 1003.

Растворяют при нагревании 65 г KIO_3 в 200 мл 30%-ного раствора KOH. В нагретый до кипения раствор вносят небольшими порциями при перемешивании 100 г $K_2S_2O_8$. Реакционную смесь кипятят еще 5—10 мин и дают охладиться до комнатной температуры. Затем раствор сливают с кристаллов K_2SO_4 (KIO_4 остается в щелочном растворе), промывают осадок небольшим количеством воды, соединяя промывные воды с основным раствором.

Раствор нейтрализуют серной кислотой до нейтральной реакции на метиловый оранжевый. Выпавший KIO_4 отфильтровывают и промывают ледяной водой до тех пор, пока несколько капель промывных вод при добавлении к подкисленным HNO_3 растворам $BaCl_2$ и $AgNO_3$ будут вызывать образование только слабой мути. Кристаллы KIO_4 сушат в фарфоровой чашке при 100—105 °C.

Выход 55—60 г (80—85% по KIO_3). Полученный препарат содержит не менее 99,7% KIO_4 и обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

Для получения препарата, пригодного для приготовления титрованных растворов, KIO_4 растворяют в горячей воде и раствор быстро охлаждают, непрерывно перемешивая его палочкой. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 100—105 °C.

2. Препарат можно получить, переводя хлорноватокислый калий в иодноватокислый действием иода с последующим окислением иодата хлором. Суммарное уравнение реакций:

$$2KClO_3 + I_2 + Cl_2 + 4KOH = 2KIO_4 + 4KCl + 2H_2O$$

Растворяют 250 г $KClO_3$ (техн.) в 2,5 л воды. Раствор фильтруют, вносят 300 г возогнанного кристаллического иода, пропускают через смесь несколько пузырьков хлора и нагревают 5—10 мин на водяной бане. Затем добавляют 1,65 л 33%-ного раствора KOH (ч.) и при нагревании пропускают хлор до полного насыщения раствора. После охлаждения раствора выпавший препарат отделяют и перекристаллизовывают из 14-кратного количества воды.

Выход 390 г (72% по иоду). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Маточный раствор при упаривании дает препарат несколько загрязненный KIO_3.

КАЛИЙ МАРГАНЦОВИСТОКИСЛЫЙ (КАЛИЙ МАНГАНАТ)

Kalium manganicum	Potassium manganate	Kaliummanganat

K_2MnO_4 Мол. в. 197,14

Свойства

Мелкие темно-зеленые кристаллы ромбической системы. При 190 °C реактив разлагается с выделением O_2. Растворим в воде. Образующийся зеленый раствор весьма нестоек; при стоянии, а также при действии кислот (даже CO_2) цвет раствора переходит в красный вследствие образования $KMnO_4$.

Приготовление

Препарат можно получить разложением перманганата калия в щелочной среде:

$$4KMnO_4 + 4KOH = 4K_2MnO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$$

Насыщенный раствор 10 г $KMnO_4$ кипятят в фарфоровой чашке с 60 г 50%-ного раствора KOH до прекращения выделения кислорода. Выпавшие при охлаждении кристаллы K_2MnO_4 переносят на пористую фарфоровую пластинку и отжимают шпателем.

Препарат перекристаллизовывают, для чего его растворяют в малом количестве воды или 10—15%-ном растворе KOH и раствор испаряют

в вакуум-эксикаторе над конц. H_2SO_4. Выделившиеся почти черные кристаллы отжимают на пористой фарфоровой пластинке и переносят в банку, заполненную азотом или аргоном.

КАЛИЙ МАРГАНЦОВОКИСЛЫЙ (КАЛИЙ ПЕРМАНГАНАТ)

Kalium permanganicum Kalium hypermanganicum	Potassium permanganate	Kaliumpermanganat

$KMnO_4$ Мол. в. 158,04

Свойства

Хорошо образованные красновато-фиолетовые, почти черные с металлическим блеском кристаллы ромбической системы. Пл. 2,703 г/см³. Реактив растворим в воде (6,0% при 20 °C), раствор имеет интенсивно фиолетовую окраску. Растворим также в метиловом спирте, ацетоне и уксусной кислоте.

$KMnO_4$ очень сильный окислитель; в слабощелочной и нейтральной средах окисляет по уравнению:

$$KMnO_4 + 3e^- + 2H_2O = K^+ + MnO_2 + 4OH^-$$

в кислой среде:

$$KMnO_4 + 5e^- + 8H^+ = K^+ + Mn^{2+} + 4H_2O$$

При прокаливании $KMnO_4$ разлагается с выделением кислорода:

$$4KMnO_4 = 2K_2MnO_4 + 2MnO_2 + 3O_2\uparrow$$

Очистка*

Препарат хорошего качества можно получить перекристаллизацией технического продукта.

Растворяют в фарфоровой чашке 250 г $KMnO_4$ в 800 мл горячей (80 °C) воды. Раствор отсасывают на фильтре с пористой стеклянной пластинкой, быстро переносят в фарфоровую чашку и охлаждают при непрерывном перемешивании. Выпавшие мелкие кристаллы отсасывают на фильтре с пористой стеклянной пластинкой, промывают небольшим количеством воды и сушат при 80—100 °C.

Выход 600—650 г (80—87%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Маточный раствор можно применять для растворения новой порции $KMnO_4$.

КАЛИЙ НАДСЕРНОКИСЛЫЙ (КАЛИЙ ПЕРСУЛЬФАТ)

Kalium persulfuricum	Potassium persulfate	Kaliumpersulfat

$K_2S_2O_8$ Мол. в. 270,33

Свойства

Мелкие кристаллы в форме триклинных призм или (при медленной кристаллизации) большие пластинчатые кристаллы. Пл. 2,477 г/см³. При температуре около 100 °C реактив начинает выделять O_2. Растворим в воде (5,03% при 20 °C). При действии на раствор препарата солей некоторых тяжелых

* Для приготовления $KMnO_4$ в лабораторных условиях детальные методики не разработаны.

металлов $K_2S_2O_8$ разлагается на K_2SO_4, H_2SO_4 и O_2, причем ионы металлов, способные давать соединения высших степеней окисления (как Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}), в щелочной среде образуют черные осадки гидроокисей.

Приготовление

1. Надсернокислый калий проще всего можно получить при взаимодействии концентрированных растворов надсернокислого аммония и хлористого калия:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2KCl = K_2S_2O_8 + 2NH_4Cl$$

Растворяют 600 г $(NH_4)_2S_2O_8$ (ч.) в 1 л теплой (40 °С) воды. Раствор фильтруют в банку емкостью 5 л и добавляют 60 мл 50%-ного раствора KOH.

Отдельно растворяют 750 г KCl (техн.) в 2 л воды, добавляют 20 мл 50%-ного раствора KOH, нагревают до кипения и фильтруют при перемешивании в банку с щелочным раствором $(NH_4)_2S_2O_8$. На следующий день выпавшие кристаллы $K_2S_2O_8$ промывают декантацией холодной водой, отсасывают на воронке Бюхнера и промывают на воронке холодной водой до удаления Cl^-.

Сырой продукт (700 г) для полного удаления примеси Cl^- растворяют в 3,5 л горячей (60—65 °С) воды, фильтруют в фарфоровую чашку и охлаждают.

Выход 300 г (42%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

2. $K_2S_2O_8$ можно получить, разлагая аммонийную соль гидроокисью калия:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2KOH = K_2S_2O_8 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

В раствор 100 г 95—98%-ного $(NH_4)_2S_2O_8$ в 200 мл воды приливают 70 мл 50%-ного раствора KOH (ч.) (что составляет избыток в 5—6%) и смесь нагревают (*под тягой*) 30—40 мин при 50 °С для удаления аммиака. Раствор охлаждают, выпавшие кристаллы $K_2S_2O_8$ отфильтровывают, промывают ледяной водой и сушат при 50 °С.

Выход ~ 90 г (~ 75%) препарата квалификации ч.

КАЛИЙ-НАТРИЙ ВИННОКИСЛЫЙ (КАЛИЙ-НАТРИЙ ТАРТРАТ, СЕГНЕТОВА СОЛЬ)

Kalium-natrium tartaricum Tartarus natronatus	Potassium-sodium tartrate, Rochell salt	Kaliumnatriumtartrat Seignettesalz Weinsaures Kalium-Natrium

$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ Мол. в. 282,22

Свойства

Большие бесцветные кристаллы ромбической системы, пл. 1,790 г/см³. Препарат плавится при 70—80 °С в кристаллизационной воде. При 100 °С переходит в моногидрат $KNaC_4H_4O_6 \cdot H_2O$, при 130 °С теряет последнюю молекулу воды. При более сильном нагревании реактив разлагается с выделением CO и H_2O; оставшаяся обуглениая масса при прокаливании на воздухе образует $KNaCO_3$.

Соль хорошо растворима в воде (35,4% при 20 °С), нерастворима в этиловом спирте.

Приготовление

Препарат получают при взаимодействии эквивалентных количеств углекислых солей калия и натрия с винной кислотой:

$$K_2CO_3 + Na_2CO_3 + 2H_2C_4H_4O_6 = 2KNaC_4H_4O_6 + 2CO_2\uparrow + 2H_2O$$

В горячий раствор 89 г K_2CO_3 (ч.) в 180 мл воды вносят постепенно винную кислоту («винокаменная пищевая») до слабощелочной реакции на фенолфталеин (около 90 г). Затем добавляют 72 г Na_2CO_3 и винную кислоту также до слабощелочной реакции на фенолфталеин и пропускают (*под тягой*) H_2S для осаждения сульфидов металлов сероводородной группы. Раствор кипятят до удаления H_2S, фильтруют и охлаждают. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и дважды перекристаллизовывают из горячей воды.

Выход 150 г. Обычно препарат соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

КАЛИЙ-НАТРИЙ УГЛЕКИСЛЫЙ (КАЛИЙ-НАТРИЙ КАРБОНАТ)

Kalium-natrium carbonicum	Potassium sodium carbonate	Kaliumnatriumkarbonat

$KNaCO_3$ Мол. в. 122,10

Свойства

Белый порошок, растворимый в воде. Свойства препарата аналогичны свойствам составляющих его компонентов K_2CO_3 и Na_2CO_3, кроме температуры плавления, которая значительно ниже температур плавления K_2CO_3 и Na_2CO_3 в отдельности.

Приготовление

Смесь 106 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (ч. д. а.), 72 г K_2CO_3 (ч. д. а.) и 200 мл воды нагревают при перемешивании до кипения. Раствор фильтруют. Фильтрат упаривают до кашицеобразного состояния, горячим отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 80—90 °С. Все операции рекомендуется проводить в чашках из нержавеющей стали.

Выход 60—70%. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

КАЛИЙ ПИРОСЕРНИСТОКИСЛЫЙ (КАЛИЙ МЕТАБИСУЛЬФИТ, КАЛИЙ ПИРОСУЛЬФИТ)

Kalium bisulfurosum	Potassium disulphite Potassium sulphite hydrogen	Kaliumbisulfit

$K_2S_2O_5$ Мол. в. 222,33

Свойства

Белые пластинчатые кристаллы моноклинной системы, пл. 2,34 г/см³. Реактив растворим в воде (30,8% при 20 °С) и разбавленном этиловом спирте, нерастворим в этиловом эфире. В сухом воздухе $K_2S_2O_5$ устойчив. При температуре красного каления разлагается:

$$2K_2S_2O_5 = 2K_2SO_4 + SO_2\uparrow + S\downarrow$$

Приготовление

Пиросернистокислый калий можно получить, действуя сернистым ангидридом на углекислый калий:

$$K_2CO_3 + 2SO_2 = K_2S_2O_5 + CO_2\uparrow$$

В фарфоровый стакан наливают (*под тягой*) отфильтрованный горячий (90—100 °С) раствор 100 г K_2CO_3 (ч.) в 55 мл воды. Через трубку с расширением на конце (например, форштос от холодильника Либиха), погруженную почти до дна стакана, пропускают (*под тягой*) SO_2 с такой скоростью, чтобы газ успевал поглощаться. Часть кристаллов выделяется уже в ходе реакции. Когда раствор окрасится в желто-зеленый цвет, ток SO_2 прекращают и смесь охлаждают до 25—22 °C (*не ниже!*).

Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством воды, насыщенной SO_2, затем этиловым спиртом. Препарат сушат в токе воздуха при 20—25 °C.

Выход 70—75 г $K_2S_2O_5$. Маточный раствор можно использовать вместо воды при повторном синтезе.

КАЛИЙ ПИРОСЕРНОКИСЛЫЙ (КАЛИЙ ПИРОСУЛЬФАТ)

Kalium pyrosulfuricum	Potassium pyrosulphate	Kaliumpyrosulfat

$K_2S_2O_7$ Мол. в. 254,33

Свойства

Белая кристаллическая гигроскопичная масса, пл. 2,27 г/см³. Т. пл. выше 300 °C. Препарат хорошо растворим в воде с образованием $KHSO_4$. При 370—420 °C соль начинает частично отщеплять SO_3, переходя в K_2SO_4.

Приготовление

Пиросернокислый калий получается при прокаливании кислого сернокислого калия:

$$2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O\uparrow$$

В фарфоровую чашку емкостью 500 мл помещают 500 г $KHSO_4$ и нагревают в муфельной печи до 250 °C. Через 30 мин температуру повышают до 320—340 °C. Разложение препарата сопровождается вспениванием и выделением пузырьков водяного пара. Процесс заканчивают, когда прекратится выделение пузырьков и появятся белые пары SO_3. Расплавленную массу выливают в фарфоровую ступку, охлаждают до 50—60 °C, разбивают еще теплый плав на куски и немедленно переносят его в банку, пробку которой заливают парафином.

Выход 450 г (96%).

КАЛИЙ ПИРОСУРЬМЯНОКИСЛЫЙ КИСЛЫЙ (КАЛИЙ ПИРОАНТИМОНАТ, КАЛИЙ ГЕКСАГИДРОКСОАНТИМОНАТ)

Kalium stibicum	Potassium pyroantimonate	Kaliumpyroantimonat saures

$K[Sb(OH)_6]$ Мол. в. 252,89

Свойства

Белый зернистый порошок, довольно плохо растворимый в воде (в холодной 0,4%, в горячей 1,1%).

Приготовление

Препарат реактивной чистоты можно получить обработкой сернистой сурьмы щелочью и окисью меди:

$$Sb_2S_3 + 2KOH + 5CuO + 5H_2O = 2K[Sb(OH)_6] + 2Cu_2S\downarrow + GuS\downarrow$$

Работу следует проводить, защищая от брызг щелочи глаза очками, а руки — резиновыми перчатками.

В фарфоровый стакан емкостью 300 мл наливают 40 мл 50%-ного раствора KOH (ч.) и при механическом перемешивании добавляют постепенно 12 г порошка 98—99%-ной Sb_2S_3 (приготовление см. в разд. «Сурьма сернистая»). Смесь перемешивают 20—30 мин, затем добавляют 60 мл воды, подогревают и вносят небольшими порциями 14,2 г тонкого порошка CuO (ч. д. а. и 120 мл воды. Смесь нагревают 1,5—2 ч при 80—100 °C, затем дают охладиться. Раствор сливают, а осадок сульфидов меди быстро отсасывают на воронке Бюхнера.

В прозрачный фильтрат при энергичном перемешивании приливают равный объем этилового спирта, при этом выпадает тяжелый слизистый осадок. На следующий день раствор сливают, осадок подсушивают при 30—40 °C, затем нагревают 5 мин на водяной бане и отделяют шпателем плотные куски осадка от стенок чашки. Осадок сушат при 30—40 °C в течение 2—3 ч. Затем его измельчают, переносят в стакан, заливают этиловым спиртом (на 100 г осадка берут 65 мл 50%-ного спирта), перемешивают и отсасывают на воронке Бюхнера. Обработку спиртом повторяют, после чего препарат отсасывают, сушат при 30—40 °C и помещают в темную банку с притертой пробкой.

Выход 17—18 г (94—97% по Sb_2S_3).

КАЛИЙ РОДАНИСТЫЙ (КАЛИЙ РОДАНИД)

Kalium rhodanatum Kalium sulfocyanatum	Potassium rhodanide Potassium thiocyanate	Kaliumrhodanid Kaliumsulfocyanat Kaliumthiocyanat

KNCS Мол. в. 97,18

Свойства

Бесцветные кристаллы моноклинной системы, расплывающиеся во влажном воздухе. Пл. 1,886 г/см³. Т. пл. 173,2 °C. При 430 °C препарат приобретает синюю окраску, при охлаждении снова обесцвечивается. При 500 °C разлагается. Реактив хорошо растворим в воде (68,5% при 20 °C) с сильным охлаждением раствора (при смешении 150 г KNCS со 100 мл воды температура падает с 10,8 °C до —23,7 °C); хорошо растворим также в этиловом спирте. При кристаллизации растворов роданистого калия при низкой температуре получается кристаллогидрат $KNCS \cdot 0,5H_2O$, устойчивый в интервале —29,5 ÷ 6,8 °C.

Приготовление

Роданистый калий можно получить при взаимодействии роданистого аммония с гидроокисью калия:

$$NH_4NCS + KOH = KNCS + NH_3\uparrow + H_2O$$

В горячий (70 °C) раствор 500 г NH_4NCS (ч. д. а.) в 250 мл воды приливают (*под тягой*) при перемешивании раствор 368 г KOH (ч.) в 400 мл воды. Смесь нагревают при 80—85 °C до полного удаления NH_3 (проба раствора при нагревании с KOH не должна выделять NH_3, обнаруживаемого по запаху). По окончании реакции раствор фильтруют через двойной складчатый фильтр. Фильтрат упаривают до образования пленки кристаллов и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 30—40 °C.

Выход 400—440 г (62—70%) препарата, соответствующего реактиву квалификации ч. д. а. Из маточного раствора упариванием и кристаллизацией можно получить еще 100—140 г соли.

Если в качестве сырья применяют технический продукт NH_4NCS, содержащий значительную примесь сульфатов, то методика приготовления KNCS несколько иная.

К нагретому до 80 °C раствору 175 г NH_4NCS в 50 мл воды добавляют $Ba(OH)_2$ до полного осаждения SO_4^{2-}. Раствору дают отстояться и фильтруют. Фильтрат нагревают до 80 °C и прибавляют малыми порциями K_2CO_3 (ч.)

до слабощелочной реакции на фенолфталеин. Затем реакционный раствор кипятят 10—12 ч до удаления NH_3, вносят 2 г активного угля и упаривают до тех пор, пока плотность раствора не станет равной 1,45 (при 110 °С). Раствор фильтруют и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 30—40 °С.

Выход 100 г (47%). Используя маточный раствор, можно значительно повысить выход препарата.

КАЛИЙ СЕРНОКИСЛЫЙ (КАЛИЙ СУЛЬФАТ)

Kalium sulfuricum	Potassium sulphate	Kaliumsulfat

K_2SO_4 Мол. в. 174,27

Свойства

Белые твердые кристаллы ромбической системы, пл. 2,662 г/см³. Т. пл. 1069, т. кип. выше 2000 °С. Реактив устойчив на воздухе. Растворим в воде (10,0% при 20 °С), нерастворим в этиловом спирте.

Приготовление

Сернокислый калий обычно получают нейтрализацией серной кислоты гидроокисью калия.

К 120 мл воды добавляют 55 мл H_2SO_4 (ч., пл. 1,84) и постепенно приливают 75—80 мл 50%-ного раствора КОН до щелочной реакции на лакмус. Реакционный раствор нагревают до 80—100 °С в течение 1 ч, затем фильтруют. Фильтрат подкисляют H_2SO_4 (ч. д. а.) до слабокислой реакции на лакмус и упаривают. Кристаллы, выпадающие в процессе упаривания, вычерпывают фарфоровой ложкой, затем отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 70—100 °С.

Выход 65 г (85% по КОН). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Дополнительной перекристаллизации обычно бывает достаточно для получения препарата квалификации х. ч.

КАЛИЙ СЕРНОКИСЛЫЙ КИСЛЫЙ (КАЛИЙ БИСУЛЬФАТ, КАЛИЙ ГИДРОСУЛЬФАТ)

Kalium bisulfuricum	Potassium sulphate hydrogen	Kaliumbisulfat

$KHSO_4$ Мол. в. 136,17

Свойства

Ромбоэдрические кристаллы, пл. 2,24—2,61 г/см³. Т. пл. 218,6 °С. Реактив хорошо растворим в воде (32,7% при 20 °С), реакция водного раствора кислая (из растворов выкристаллизовывается K_2SO_4). При 160—170 °С реактив частично начинает переходить в K_2SO_4*.

Приготовление

В платиновой чашке осторожно нагревают смесь 87 г K_2SO_4 (ч. д. а.) и 27 мл H_2SO_4 (ч. д. а., пл. 1,84), пока масса не сделается прозрачной, как вода. Полученный расплав выливают в фарфоровую или платиновую чашку, помещенную в холодную воду. По затвердевании массу разбивают на куски и переносят в плотно закрывающуюся банку.

Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

---

* Спицын В. И., Мееров М. А. ЖОХ, 1952, т. 22, с. 901.

КАЛИЙ ТИОУГЛЕКИСЛЫЙ (КАЛИЙ ТИОКАРБОНАТ)

Kalium thiocarbonicum	Potassium thiocarbonate	Kaliumthiokarbonat

K_2CS_3 Мол. в. 186,41

Свойства

Красно-коричневая гигроскопичная масса. Реактив очень хорошо растворим в воде, мало растворим в этиловом спирте.

Приготовление

Тиоуглекислый калий получают взаимодействием сернистого калия и сероуглерода:

$$K_2S + CS_2 = K_2CS_3$$

В делительной воронке встряхивают насыщенный раствор K_2S с CS_2, взятым в избытке. Изредка пробку воронки приоткрывают, чтобы дать выход скопившимся парам CS_2 (*осторожно! Огнеопасно!*). После прекращения растворения CS_2 отделяют его избыток и выпаривают раствор досуха в вакууме при 30 °С, получая готовый препарат.

КАЛИЙ УГЛЕКИСЛЫЙ (КАЛИЙ КАРБОНАТ, ПОТАШ)

Kalium carbonicum	Potassium carbonate Potash	Kaliumkarbonat Pottasche

K_2CO_3 Мол. в. 138,21

Свойства

Белый кристаллический порошок, расплывающийся во влажном воздухе. Пл. 2,428 г/см³ (при 19 °С). Т. пл. 891 ± 5 °С. Реактив очень хорошо растворим в воде (52,8% при 20 °С), реакция раствора щелочная. Нерастворим в этиловом спирте и диэтиловом эфире.

Из насыщенного горячего водного раствора при охлаждении выпадает гидрат $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ в виде блестящих стекловидных кристаллов моноклинной системы, пл. 2,043 г/см³. При 100 °С гидрат теряет кристаллизационную воду.

Очистка

1. Препарат квалификации ч. д. а. или х. ч. можно получить из препарата ч. перекристаллизацией из воды.

Растворяют 200 г K_2CO_3 в 500 мл воды и фильтруют. Фильтрат упаривают до объема 350 мл и охлаждают до 65 °С. Выпавшие кристаллы гидрата $K_2CO_3 \cdot 1,5H_2O$ отделяют и сушат при 105—110 °С, а маточный раствор снова упаривают и кристаллизуют.

Препарат получается безводным. Выход ~ 100 г (~ 50%).

2. Для полной очистки препарата от Cl^- 15—20%-ный раствор K_2CO_3 подвергают электролизу* с использованием серебряных пластинчатых электродов (поверхность анода 154 см²). При объеме электролита в 2 л и напряжении в 0,8—1,3 В анодная плотность тока составляет 0,02—0,03 мА/см². Электролиз проводят в течение 50—60 ч. Признак конца очистки — значительное почернение анода (образование Ag_2O). Полученный раствор содержит суспендированное хлористое серебро, оседающее через несколько часов. Для удаления растворенного серебра раствор подвергают электролизу в течение 1 ч (при напряжении тока 6 В) с использованием платиновых электродов. Раствор K_2CO_3 после электролиза фильтруют, упаривают и кристаллизуют, как указано в п. 1.

---

* Петров Н. А., Лазарева М. В. Труды ИРЕА, 1935, т. 14, с. 76.

Содержание Cl^- в результате очистки значительно снижается, например, препарат полностью очищается от Cl^- при исходном содержании 1,6—1,8%. Серебряные аноды регенерируют, прокаливая их при 700 °С.

КАЛИЙ УГЛЕКИСЛЫЙ КИСЛЫЙ (КАЛИЙ БИКАРБОНАТ, КАЛИЙ ГИДРОКАРБОНАТ, КАЛИЙ ДВУУГЛЕКИСЛЫЙ)

Kalium bicarbonicum	Potassium bicarbonate	Kaliumbikarbonat

$KHCO_3$ Мол. в. 100,12

Свойства

Бесцветные кристаллы моноклинной системы, пл. 2,17 г/см³. Реактив устойчив на воздухе. При 100 °С и еще быстрее при 200 °С распадается на K_2CO_3, H_2O и CO_2.

Хорошо растворим в воде (24,9% при 20 °С), реакция раствора очень слабощелочная. В отличие от K_2CO_3 водный раствор $KHCO_3$ не дает осадка с солями магния. Очень мало растворим в этиловом спирте (0,05% при 20 °С).

Приготовление

1. В 50%-ный раствор K_2CO_3 (техн.) пропускают CO_2 до тех пор, пока проба раствора при добавлении нейтрального раствора соли магния не перестанет образовывать осадок. Частично $KHCO_3$ выделяется из реакционного раствора уже при пропускании CO_2; дополнительное количество $KHCO_3$ выделяется из маточного раствора при испарении в эксикаторе над конц. H_2SO_4.

Полученный препарат перекристаллизовывают. Для этого растворяют 100 г $KHCO_3$ в 200 мл воды при 70 °С. Раствор фильтруют и фильтрат медленно охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 80%-ным этиловым спиртом и сушат в токе CO_2.

Выход ~ 50 г препарата реактивной квалификации.

2. Очень чистый препарат можно получить, пропуская CO_2 в насыщенный раствор KOH (ч.) в 80%-ном этиловом спирте. Большая часть $KHCO_3$ выпадает уже во время просасывания газа. По окончании реакции кристаллический осадок отфильтровывают, промывают 80%-ным спиртом и сушат в токе CO_2 при 20—40 °С.

КАЛИЙ ФОСФОРНОКИСЛЫЙ ОДНОЗАМЕЩЕННЫЙ (КАЛИЙ ДИГИДРОФОСФАТ)

Kalium phosphoricum monobasicum	Potassium phosphate monobasic	Kaliumphosphat einbasisch

KH_2PO_4 Мол. в. 136,09

Свойства

Бесцветные кристаллы тетрагональной системы, пл. 2,338 г/см³. При 252,6 °С кристаллы плавятся в прозрачную жидкость, застывающую при охлаждении в непрозрачную стекловидную массу метафосфорнокислого калия:

$$KH_2PO_4 = KPO_3 + H_2O$$

Реактив хорошо растворим в воде (18,45% при 20 °С), нерастворим в этиловом спирте.

Приготовление

Препарат получают нейтрализацией фосфорной кислоты углекислым калием или гидроокисью калия:

$$2H_3PO_4 + K_2CO_3 = 2KH_2PO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

В раствор 35 мл H_3PO_4 (ч. д. а., пл. 1,70) в 100 мл воды вносят K_2CO_3 или KOH (ч. д. а. или ч.) до слабо-фиолетовой окраски бумаги конго. Раствор нагревают 1 ч и фильтруют. Фильтрат упаривают до плотности 1,32, охлаждают и выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера.

Выход ~ 50 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

КАЛИЙ ФОСФОРНОКИСЛЫЙ ДВУЗАМЕЩЕННЫЙ (КАЛИЙ ГИДРОФОСФАТ)

Kalium phosphoricum bibasicum	Potassium phosphate dibasic	Kaliumphosphat zweibasisch

$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ Мол. в. 228,22

Свойства

Бесцветные кристаллы или белый чрезвычайно гигроскопичный порошок, пл. 2,33 г/см³. Реактив очень хорошо растворим в воде (61,6% безводной соли при 20 °С).

Приготовление

Препарат можно получить при взаимодействии углекислого калия и фосфорной кислоты:

$$H_3PO_4 + K_2CO_3 = K_2HPO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

К 100 мл H_3PO_4 (ч. д. а., пл. 1,70) постепенно приливают при перемешивании раствор 190 г K_2CO_3 (ч.) и полученный раствор упаривают до прекращения выделения CO_2. Затем добавляют около 10 г KOH (ч.) в виде концентрированного раствора (до появления слабо-розовой окраски на фенолфталеин) и упаривают в фарфоровой чашке на песочной бане при температуре не выше 125 °С. Когда на дне чашки образуется слой соли, смесь начинают непрерывно энергично перемешивать, при этом соль выделяется в виде комков. Затем чашку переносят в сушильный шкаф и препарат сушат при 110—125 °С. Сухую соль быстро разбивают в ступке на кусочки размером 3—5 мм и сушат еще 1 ч. Кусочки препарата переносят в банку и немедленно заливают пробку парафином.

Выход ~ 300 г (90—95% по H_3PO_4). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

Если желательно получить препарат в виде кристаллов, то после нейтрализации фосфорной кислоты гидроокисью калия раствор упаривают до плотности 1,7, добавляют «затравку» (несколько кристалликов $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$) и оставляют для кристаллизации на 2 суток при комнатной температуре. Выделившиеся кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сразу же переносят в плотно закрывающуюся банку.

КАЛИЙ ФТОРИСТЫЙ (КАЛИЙ ФТОРИД)

Kalium fluoratum	Potassium fluoride	Kaliumfluorid Fluorkalium

KF Мол. в. 58,10
$KF \cdot 2H_2O$ Мол. в. 94,13

Свойства

Безводный KF — бесцветные кристаллы кубической системы, пл. 2,48 г/см³. Т. пл. 857, т. кип. 1500 ± 3 °С. При кристаллизации из водных растворов ниже 40,2 °С выпадают кристаллы $KF \cdot 2H_2O$ моноклинной системы, пл. 2,45 г/см³, плавящиеся при 41 °С в кристаллизационной воде. На воздухе кристаллы быстро расплываются.

Реактив очень хорошо растворим в воде (48,70% при 20 °С), реакция раствора щелочная; нерастворим в этиловом спирте. Водный раствор препарата разъедает стекло.

Приготовление

1. Кристаллогидрат $KF \cdot 2H_2O$ можно получить нейтрализацией фтористоводородной кислоты углекислым калием:

$$2HF + K_2CO_3 = 2KF + CO_2\uparrow + H_2O$$

К 100 мл 15%-ной HF (ч.), помещенной в платиновой чашке (*под тягой*), вносят K_2CO_3 (ч.) до слабокислой реакции по универсальной индикаторной бумаге (около 52 г). Раствор отфильтровывают, упаривают до объема 80 мл и охлаждают до 20—22 °С. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и отжимают между листами фильтровальной бумаги.

2. Безводный KF получают нагреванием $KF \cdot 2H_2O$ при 130—150 °С. Процесс проводят в медных чашках, перемешивая массу медным стержнем.

КАЛИЙ ФТОРИСТЫЙ КИСЛЫЙ (КАЛИЙ БИФТОРИД, КАЛИЙ ГИДРОФТОРИД)

Kalium bifluoratum	Potassium bifluoride	Kaliumbifluorid

$KF \cdot HF$ или KHF_2 Мол. в. 78,11

Свойства

Бесцветные кристаллы кубической системы, пл. 2,35 г/см³. Во влажном воздухе реактив притягивает воду и выделяются пары HF; в сухом воздухе (даже в вакууме) HF не отщепляется. При нагревании около 310 °С начинает выделяться HF; при 400 °С давление пара HF достигает 1 бар.

Приготовление

Препарат можно получить при взаимодействии фтористоводородной кислоты с гидроокисью калия или фтористым калием:

$$2HF + KOH = KHF_2 + H_2O$$
$$HF + KF = KHF_2$$

Соблюдать необходимые меры предосторожности при работе с HF.

В большую платиновую чашку помещают 25 мл 40%-ной HF (ч.) и постепенно вносят 50 г 30%-ного раствора KOH (ч.) или 80 г KF (ч.). Полученный раствор упаривают (*под тягой*) до начала кристаллизации и охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают этиловым спиртом и сушат при комнатной температуре. При перекристаллизации получается очень чистый препарат *.

* Тананаев И. В. ЖОХ, 1938, т. 11, № 2, с. 214.

КАЛИЙ ХЛОРИСТЫЙ (КАЛИЙ ХЛОРИД)

Kalium chloratum	Potassium chloride	Kaliumchlorid Chlorkalium

KCl Мол. в. 74,56

Свойства

Бесцветные кубические кристаллы (часто — удлиненные столбики), устойчивые на воздухе. Пл. 1,98—1,99 г/см³. При нагревании реактив растрескивается и плавится при 770 °С в жидкость, кипящую при 1406 °С и затвердевающую при охлаждении в стекловидную массу.

Хорошо растворим в воде (25,5% при 20 °С), реакция раствора нейтральная; нерастворим в абсолютном этиловом спирте и диэтиловом эфире.

Очистка

Препарат реактивной чистоты получают путем химической очистки и перекристаллизации технического продукта.

1. Растворяют 100 г KCl (техн.) в 300 мл горячей воды и приливают насыщенный раствор 5 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. После отстаивания раствора проверяют полноту осаждения SO_4^{2-} (в пробе фильтрата при добавлении соляной кислоты и $BaCl_2$ не должно появляться мути или осадка). Раствор фильтруют, добавляют 2 мл 3%-ной H_2O_2 и концентрированный раствор 6 г K_2CO_3 и после отстаивания проверяют полноту осаждения Ba^{2+} (в пробе фильтрата при подкислении H_2SO_4 не должно появляться мути или осадка). Снова фильтруют, приливают несколько миллилитров сероводородной воды и выдерживают для полного осаждения сульфидов тяжелых металлов. Затем раствор фильтруют, упаривают, оставляя небольшой объем жидкости, и добавляют 5 мл HCl (х. ч., пл. 1,12). Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 100—120 °С.

Выход 85—90 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Если проводить кристаллизацию при перемешивании раствора механической мешалкой (150—200 об/мин), то препарат получается значительно чище (по содержанию примесей сульфатов и аммония) *.

2. Высокоэффективная очистка хлористого калия (а также других солей калия) может быть достигнута при помощи окисленного угля **.

Окисленный уголь готовят из активного угля БАУ. Сначала уголь обеззоливают, для этого его 3—4 ч кипятят с 2 н. соляной кислотой. Затем кислоту заменяют свежей и снова кипятят. Такую операцию повторяют три раза. Обеззоленный уголь промывают декантацией водой, затем 2%-ным раствором водного аммиака до отрицательной реакции на Cl^- (при добавлении к пробе раствора азотной кислоты до кислой реакции и раствора $AgNO_3$ не должно появляться мути или осадка).

Обеззоленный уголь окисляют. Для этого 500 г угля заливают 2 л разб. (1 : 1) HNO_3 и нагревают 4—5 ч на водяной бане при 75—90 °С. Далее уголь промывают бидистиллированной водой до слабокислой реакции промывных вод (pH = 3—4), после этого —1 н. раствором KOH (ч. д. а.) до исчезновения желтой окраски фильтрата и, наконец, водой до нейтральной реакции промывных вод. При этом получают уголь в K^+-форме, он пригоден для очистки любых солей калия и KOH.

Уголь помещают в стеклянную колонку (можно использовать обычные бюретки) и пропускают через нее 10—20%-ный раствор очищаемого KCl со скоростью 50—70 капель в минуту. Получаемый фильтрат практически свободен от примесей Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}. ***

* Оратовский В. И., Клименко Н. Н. Труды ИРЕА, 1964, т. 26, с. 328.

** Горбенко Ф. П., Тарковская И. А., Надежда А. А. Труды ИРЕА, 1966, т. 29, с. 131.

*** Об очистке KCl от примесей Pb и Cs методом зонной плавки см. Sherman S. J. Chem. Phys., 1967, v. 47, № 1, p. 83.

КАЛИЙ ХЛОРНОВАТОКИСЛЫЙ (КАЛИЙ ХЛОРАТ, БЕРТОЛЕТОВА СОЛЬ)

Kalium chloricum | Potassium chlorate | Kaliumchlorat

$KClO_3$ Мол. в. 122,55

Свойства

Бесцветные кристаллы моноклинной системы, устойчивые на воздухе. Пл. 2,32 г/см³. Реактив растворим в воде (6,8% при 20 °С), реакция раствора нейтральная; мало растворим в 95%-ном этиловом спирте (0,8% при 20 °С) и глицерине (3,3% при 20 °С); почти нерастворим в абсолютном этиловом спирте. Т. пл. 368,4 °С. Около 400 °С переходит в $KClO_4$ и KCl, при 550 °С выделяется весь кислород и остается KCl.

Препарат, загрязненный горючими примесями (уголь, крахмал, бумага), нельзя ни нагревать, ни растирать в ступке (*возможен сильный взрыв!*)

Приготовление

Калий хлорноватокислый можно получить электролизом раствора KCl в присутствии K_2CrO_4. При этом на аноде происходит следующий процесс:

$$Cl^- - 6e^- + 6OH^- = ClO_3^- + 3H_2O$$

Растворяют 100 г KCl (ч.) в 150 мл воды, добавляют 1 г K_2CrO_4 и раствор подвергают электролизу в течение 14 ч при 40—60 °С. Периодически в раствор доливают воду. Электродами служат платиновые пластинки: анод, поверхностью около 25 см², катод, поверхностью 15—20 см². Напряжение 6—10 В, анодная плотность тока 0,2 А/см². По окончании электролиза раствор охлаждают, выпавшие кристаллы $KClO_3$ отсасывают на воронке Бюхнера и промывают.

Для очистки растворяют 100 г препарата в 300 мл кипящей воды, раствор фильтруют через складчатый фильтр и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат при 30—40 °С.

Выход 90 г (90%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

КАЛИЙ ХЛОРНОКИСЛЫЙ (КАЛИЙ ПЕРХЛОРАТ)

Kalium perchloricum, Kalium hyperchloricum | Potassium perchlorate | Kaliumperchlorat

$KClO_4$ Мол. в. 138,53

Свойства

Бесцветные прозрачные кристаллы ромбической системы, пл. 2,524 г/см³. Т. пл. 600—620 °С (с разл. на KCl и O_2). Мало растворим в воде (1,7% при 20 °С), раствор имеет нейтральную реакцию. В отличие от $NaClO_4$, $KClO_4$ не растворяется в этиловом спирте.

Приготовление

1. Хлорнокислый калий можно получить по реакции диспропорционирования хлорноватокислого калия:

$$4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$$

В шамотный тигель емкостью 100—150 мл помещают 50—80 г $KClO_3$ (ч) и нагревают газовой горелкой сначала медленно примерно до 100 °С, а затем, увеличив пламя, быстро доводят массу до плавления, стараясь не перегревать ее. Если масса слишком вспучивается, пламя уменьшают. Через 30—35 мин содержимое тигля загустевает и покрывается коркой. Как только перестанет выделяться кислород, нагревание прекращают, тигель охлаждают и массу растирают в порошок. Растворяют при кипячении 65—70 г такого порошка в 200 мл воды и раствор фильтруют горячим. Фильтрат быстро охлаждают, выпавший кристаллический порошок отсасывают на воронке Бюхнера, дважды промывают на фильтре холодной водой и проверяют на отсутствие Cl^- (проба с $AgNO_3$). В случае необходимости соль перекристаллизовывают еще раз, затем сушат в сушильном шкафу при 80 °С.

Выход 25—30 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

2. $KClO_4$ можно получить при взаимодействии $NaClO_4$ и KCl.

Растворяют 100 г очищенного перекристаллизацией $NaClO_4$ в 80 мл воды и фильтруют. В фильтрат добавляют раствор 54 г KCl (ч.) в 170 мл воды, при этом температура смеси повышается до 40 °С (реакция экзотермическая). Смесь охлаждают до 15—20 °С и выпавшие кристаллы $KClO_4$ отсасывают на воронке Бюхнера. Кристаллы переносят в стакан и промывают декантацией водой до полного удаления Cl^- (при добавлении $AgNO_3$ к пробе промывной воды, подкисленной HNO_3, не должна появляться муть). Промытые кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 80 °С.

Выход 90 г (80%).

3. Для очистки растворяют 60 г $KClO_4$ (техн.) в 400 мл кипящей воды и горячий раствор фильтруют. Фильтрат упаривают до появления кристаллической пленки и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат при 80 °С.

Выход 45—48 г.

КАЛИЙ ХРОМОВОКИСЛЫЙ (КАЛИЙ ХРОМАТ)

Kalium chromicum | Potassium chromate | Kaliumchromat

K_2CrO_4 Мол. в. 194,20

Свойства

Желтые кристаллы ромбической системы, устойчивые на воздухе. При нагревании препарат приобретает красную окраску, при охлаждении снова становится желтым. Пл. 2,732 г/см³. Т. пл. 968,3 °С.

Растворим в воде (38,9% при 20 °С), нерастворим в этиловом спирте и диэтиловом эфире. Водный раствор реактива имеет интенсивно-желтую окраску; реакция раствора нейтральная (на лакмус и куркуму). Окраска водного раствора настолько ярка, что при разбавлении 1 : 40 000 еще ясно различается желтый цвет. При добавлении кислоты цвет раствора переходит в оранжевый вследствие образования $K_2Cr_2O_7$:

$$2K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$$

Приготовление

1. Хромовокислый калий можно получить из двухромовокислого калия действием, например, углекислого калия:

$$K_2Cr_2O_7 + K_2CO_3 = 2K_2CrO_4 + CO_2\uparrow$$

В фарфоровой чашке растворяют 400 г $K_2Cr_2O_7$ (техн.) в 1 л горячей воды и вносят небольшими порциями 275—280 г $KHCO_3$ (ч.) или эквивалентное количество K_2CO_3 (ч.). По окончании реакции раствор нейтрализуют несколькими миллилитрами раствора KOH (ч.) до слабощелочной реакции на фенолфталеин, упаривают до образования кристаллической пленки и, не перемешивая, охлаждают.

Раствор сливают с выпавших кристаллов K_2CrO_4 (40—60 г, это наименее чистая фракция) и фильтруют через двойной фильтр, добиваясь полной прозрачности фильтрата. Фильтрат упаривают до $^1/_4$ объема, часто перемешивая стеклянной палочкой. При охлаждении выпадают мелкие кристаллы K_2CrO_4, обычно соответствующие реактиву квалификации ч. д. а. или х. ч. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, проверяют на полную растворимость * в воде и сушат при 40—80 °С.

Выход ~ 300 г (~ 55%). Продукт, получаемый из маточного раствора после перекристаллизации, соответствует реактиву квалификации ч. Общий выход 450 г (85%).

2. Очень чистый препарат получается при нейтрализации хромового ангидрида гидроокисью калия в присутствии хромовокислого бария в качестве неорганического коллектора для соосаждения примесей **:

$$CrO_3 + 2KOH = K_2CrO_4 + H_2O$$

В нагретый до 100 °С раствор 100 г CrO_3 в 200 мл воды при непрерывном перемешивании вносят порциями 25 г $BaCrO_4$, после чего смесь охлаждают и нейтрализуют 30%-ным раствором KOH до pH = 7,5—8,0. Для лучшей коагуляции осадка $BaCrO_4$, захватывающего из раствора присутствующие примеси Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}, SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, суспензию нагревают до 70 °С. Смесь охлаждают и фильтруют. Фильтрат упаривают до начала кристаллизации и охлаждают до 0 °С. Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают ацетоном и растворяют в минимальном объеме воды. Раствор упаривают до появления кристаллической пленки и охлаждают. Выпавшие кристаллы K_2CrO_4 снова промывают ацетоном и сушат сначала при 40 °С (для удаления ацетона), затем при 100—110 °С.

Этот метод очистки пригоден для получения K_2CrO_4 квалификации ос. ч. (при использовании особо чистого ацетона).

КАЛИЙ ЦИАНИСТЫЙ (КАЛИЙ ЦИАНИД)

Kalium cyanatum	Potassium cyanide	Kaliumcyanid

KCN Мол. в. 65,12

Свойства

Бесцветный кристаллический порошок, пл. 1,52 г/см³ (при 16 °С). При медленном охлаждении расплавленной соли образуются кристаллы в форме кубиков; из растворов препарат кристаллизуется в форме октаэдра. Сухой реактив не имеет запаха; притягивая влагу и CO_2 из воздуха, приобретает запах синильной кислоты (горького миндаля).

При 634,5 °С KCN плавится в подвижную, как вода, жидкость; при более сильном нагревании частично испаряется. При добавлении легко восстанавливающихся окислов металлов или при плавлении на воздухе препарат поглощает кислород, переходя в KNCO.

Реактив хорошо растворим в воде (41,7% при 15 °С) и в горячем этиловом спирте, мало растворим в абсолютном этиловом спирте (0,88% при 20 °С) и в метиловом спирте (4,91% при 20 °С). Водный раствор имеет щелочную реакцию. При хранении разлагается, выделяя NH_3 и переходя в муравьинокислый калий:

$$KCN + 2H_2O = NH_3 + HCOOK$$

Цианистый калий *чрезвычайно ядовит!*

---

* Если раствор получается мутный, то препарат перекристаллизовывают, растворяя 300 г соли в 600 мл воды.

** Степин Б. Д. Труды ИРЕА, 1967, т. 30, с. 109.

Очистка продажного препарата

Работу следует проводить в вытяжном шкафу с хорошей тягой. Применение резиновых перчаток обязательно!

Препарат реактивной чистоты можно получить из технического продукта.

В раствор 100 г KCN (58—75%-ный, техн.) в 200 мл воды вносят (для удаления примеси K_2CO_3) жидкую кашицу, приготовленную из 11,5 г CaO (ч.) размешиванием с водой. Смесь хорошо перемешивают, выдерживают 1 ч и фильтруют, следя за тем, чтобы фильтрат был совершенно прозрачным. В раствор приливают несколько миллилитров сероводородной воды (для осаждения сульфидов тяжелых металлов) и фильтруют. Фильтрат собирают в круглодонную колбу из термостойкого стекла и отгоняют воду в вакууме (25 мм рт. ст.) при 40—65 °С. Когда содержимое колбы превратится в кристаллическую кашицу, ее охлаждают. Выпавший осадок KCN отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в течение нескольких дней в эксикаторе над CaO или конц. H_2SO_4.

Выход 25 г (40%) из 58%-ного исходного KCN или 40 г (53%) из 75%-ного исходного KCN. Обработкой маточных растворов можно повысить выход до 80%.

КАЛИЙ ЩАВЕЛЕВОКИСЛЫЙ (КАЛИЙ ОКСАЛАТ)

Kalium oxalicum	Potassium oxalate	Kaliumoxalat Oxalsaures Kalium

$K_2C_2O_4 \cdot H_2O$ Мол. в. 184,24

Свойства

Бесцветные прозрачные кристаллы ромбической системы, пл. 2,127 г/см³ (при 39 °С). При 100 °С реактив начинает терять кристаллизационную воду, становясь непрозрачным; полностью теряет воду только при 160 °С. При более высокой температуре разлагается на K_2CO_3 и CO. Растворим в воде (26,4% при 20 °С), реакция насыщенного раствора слабощелочная (pH = 8,2).

Приготовление

Щавелевокислый калий можно получить, нейтрализуя щавелевую кислоту углекислым калием:

$$H_2C_2O_4 + K_2CO_3 = K_2C_2O_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

В горячий (80 °С) раствор 100 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ в 225 мл воды вносят малыми порциями при перемешивании 120—140 г K_2CO_3 до слабощелочной реакции на фенолфталеин. Раствор фильтруют, фильтрат упаривают при 80 °С до образования кристаллической пленки и охлаждают до 20 °С. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 10—15 мл воды. Маточный раствор упаривают и кристаллизуют.

Объединенные фракции кристаллов перекристаллизовывают следующим образом. Растворяют 100 г соли в 120 мл воды и раствор фильтруют. Фильтрат упаривают до образования кристаллической пленки и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой, как указано выше, и сушат при комнатной температуре.

Выход 60 г (40% по щавелевой кислоте). Как правило, полученный препарат соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Используя маточные растворы, можно повысить выход до 75%.

КАЛЬЦИЙ АЗОТНОКИСЛЫЙ (КАЛЬЦИЙ НИТРАТ)

Calcium nitricum	Calcium nitrate	Calciumnitrat

$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ Мол. в. 236,15

Свойства

Безводная соль — белая масса, пл. 2,36 г/см³. Т. пл. 561 °C. При более высокой температуре реактив разлагается:

$$2Ca(NO_3)_2 = 2CaO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Кристаллогидрат $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ — бесцветные прозрачные кристаллы в форме призм, расплывающиеся на воздухе. Пл. 1,82 г/см³. Т. пл. 42,7 или 39,7 °C, в зависимости от модификации.

Реактив очень хорошо растворим в воде (54,8%) безводной соли при 18 °C).

Приготовление

1. Кристаллический препарат можно получить разложением азотнокислого аммония гидроокисью кальция:

$$2NH_4NO_3 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

В фарфоровую чашку наливают раствор 220 г NH_4NO_3 (ч.) в 400 мл воды и вносят (*под тягой*) порциями по 8—10 г порошок $Ca(OH)_2$, полученный гашением 63 г технической CaO (в пересчете на 100%-ную) в 70 мл горячей воды. Смесь нагревают на водяной бане, изредка перемешивая и пополняя испаряющуюся воду, до тех пор, пока не будет ощущаться только слабый запах NH_3. По окончании реакции смесь фильтруют, промывая осадок водой. В фильтрат добавляют по каплям HNO_3 (ч., пл. 1,40) до слабокислой реакции на лакмус, нагревают до 40—50 °C и фильтруют*.

Фильтрат упаривают до объема 400 мл, отфильтровывают горячим от осадка $CaSO_4$ и раствор упаривают дальше до объема 350 мл. Затем добавляют «затравку» [кристаллик $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$] и охлаждают до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и без сушки переносят в банку с притертой пробкой.

Выход 140 г (52%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. При использовании маточных растворов можно выход повысить до 90%.

2. Гидрат азотнокислого кальция можно получить также растворением углекислого кальция в азотной кислоте:

$$CaCO_3 + 2HNO_3 = Ca(NO_3)_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

В раствор 100 мл HNO_3 (ч., пл. 1,40) в 30 мл воды вносят небольшими порциями технический мел (не содержащий заметных количеств SO_4^{2-}) до прекращения выделения CO_2. Затем добавляют гидроокись кальция (ч.) до сильнощелочной реакции и осаждают примесь марганца, добавляя по каплям 30%-ную H_2O_2:

$$Mn^{2+} + H_2O_2 + Ca(OH)_2 = MnO(OH)_2\downarrow + Ca^{2+} + H_2O$$

Раствор фильтруют. Фильтрат кипятят 10—15 мин, затем охлаждают до 60 °C и приливают сероводородную воду до полного осаждения сульфидов тяжелых металлов. Осадок отфильтровывают через двойной фильтр и фильтрат упаривают до тех пор, пока плотность раствора не станет равной 1,5.

---

* При недостаточно точной нейтрализации раствора примесь Fe^{3+} не полностью выпадает в осадок $Fe(OH)_3$. Гидроокись железа заметно растворима не только в слабокислых, но и в щелочных растворах, содержащих основной азотнокислый кальций (Кушнир М. М. Укр. хим. ж. 1964, т. 30, № 5, с. 1107). Следы Fe можно удалить, пропуская слабощелочной раствор (pH ~ 7,6) через колонку, заполненную стеклянной ватой (Ангелов И. И., Хаинсон С. И. Труды ИРЕА, 1956, т. 21, с. 93).

Оставшийся раствор подкисляют HNO_3 (ч. д. а.) до слабокислой реакции, снова фильтруют и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера.

Выход 40 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву ч.

3. Безводную соль получают нагреванием гидрата $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ при 170 °C.

КАЛЬЦИЙ ГИДРООКИСЬ (ГАШЕНАЯ ИЗВЕСТЬ)

Calcium hydroxydatum	Calcium hydroxide Slaked lime	Calciumhydroxid Kalkhydrat Gelöschter Kalk

$Ca(OH)_2$ Мол. в. 74,09

Свойства

Белый порошок, пл. 2,24 г/см³. Не теряет гидратную воду при 100 °C и обезвоживается только при 580 °C. На воздухе притягивает CO_2, переходя в $CaCO_3$. В воде растворим довольно мало (0,148% при 25 °C, ПР = $3,1 \times 10^{-5}$ при 25 °C). Суспензию $Ca(OH)_2$ в воде называют «известковое молоко».

$Ca(OH)_2$ является очень сильным основанием, диссоциирует в растворах двухступенчато:

$$Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaOH^+ + OH^-; \quad CaOH^+ \rightleftarrows Ca^{2+} + OH^-$$

Первый процесс в водных растворах протекает практически нацело; для второй ступени константа диссоциации $K_2 = 0,04$.

Водный раствор $Ca(OH)_2$ — «известковая вода» — прозрачная жидкость, без цвета и запаха. Реакция сильнощелочная. Жадно поглощает из воздуха CO_2, образуя белый осадок $CaCO_3$. При нагревании известковая вода несколько мутнеет вследствие выпадения $Ca(OH)_2$, который в горячей воде растворим хуже, чем в холодной; при охлаждении муть постепенно исчезает.

Приготовление

1. Довольно чистую гидроокись кальция можно получить взаимодействием сильных щелочей с солями кальция:

$$CaCl_2 + 2NaOH = Ca(OH)_2 + 2NaCl$$

Растворяют 250 г $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч.) в 250 мл воды, нагревают до 80 °C и обрабатывают в несколько приемов отфильтрованным раствором 120 г NaOH (ч.) в 250 мл воды. Горячую кашицу немедленно переносят на большую воронку для отсасывания и промывают до полного удаления Cl^- в промывных водах (в пробе фильтрата, подкисленной HNO_3, не должна появляться муть при добавлении $AgNO_3$). Сначала промывают водой, содержащей 0,1% NaOH*, затем чистой водой. Отмытый осадок сушат при 80—100 °C.

Выход ~60 г (~70%).

2. Для получения плотного, хорошо фильтрующегося осадка $Ca(OH)_2$ рекомендуется применять особый способ осаждения**.

В стакан емкостью 2 л, снабженный механической мешалкой, одновременно медленно приливают из капельных воронок горячие (70—80 °C) растворы 530 г $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ в 220 мл воды и 180 г NaOH в 570 мл воды. Скорость приливания обоих растворов должна быть одинаковой, растворы приливают за 10—20 мин. Указанные выше количества реагентов

---

* Имеющийся в растворе NaCl значительно повышает растворимость $Ca(OH)_2$. Прибавление же NaOH, наоборот, препятствует растворению.

** Сокол В. А., Риф Е. А., Бромберг А. В. Труды ИРЕА, 1965, т. 27, с. 354.

соответствуют эквивалентному соотношению; допустим небольшой избыток $NaOH$, но не $Ca(NO_3)_2$.

Полученную пасту $Ca(OH)_2$ отсасывают на воронке Бюхнера и промывают, как указано в п. 1.

3. Чистый препарат можно получить действием воды на окись кальция:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2$$

В фарфоровый тигель достаточной емкости помещают 10 г CaO (ч. д. а., приготовление см. в разд. «Кальций окись»). При полуприкрытой крышке в тигель приливают из бюретки 7 мл воды, сначала по каплям, а затем, после прекращения бурного периода реакции, быстрее (всего за 15 мин). Тигель с $Ca(OH)_2$ выдерживают 1 ч в сушильном шкафу при 105 °С рядом с чашкой, содержащей твердый $NaOH$, затем охлаждают в эксикаторе. Препарат переносят в банку и заливают пробку парафином.

Выход ~ 13,2 г (почти 100%).

Приготовление известковой воды

10 г хорошо прокаленной CaO обливают 40 мл воды и после распадения кусков образовавшийся тонкий порошок размешивают с водой до получения однородной массы. После отстаивания смеси прозрачную жидкость возможно полнее сливают с осадка. Осадок снова перемешивают с 500 мл воды до образования однородной массы, переливают ее в банку, закрывают и оставляют до полного отстаивания осадка. Прозрачный раствор осторожно сливают. Препарат хранят в склянке, плотно закрытой резиновой пробкой.

КАЛЬЦИЙ ОКИСЬ (НЕГАШЕНАЯ ИЗВЕСТЬ)

Calcium oxydatum Calcaria usta	Calcium oxide Unslaked lime, Quicklime	Calciumoxyd, Gebrannte Kalk

CaO Мол. в. 56,08

Свойства

Белый порошок или маленькие прозрачные кубические кристаллы, пл. 3,37 г/см³. Т. пл. 2560—2600, т. кип. 2850 °С. На воздухе реактив притягивает влагу и CO_2, переходя со значительным увеличением объема в $Ca(OH)_2$ и далее в $CaCO_3$. Кристаллическая CaO меньше поддается действию воды и CO_2.

Благодаря способности CaO жадно поглощать влагу, препарат применяется для осушения газов. Влажный воздух, выдержанный некоторое время над CaO, содержит только 0,2 мг/л H_2O. С водой реагирует с большим выделением тепла, переходя в $Ca(OH)_2$.

Приготовление

Прокаливают чистые куски мрамора или реактивный $CaCO_3$ (ч. д. а.) при 970—1050 °С в течение 2—3 ч. При прокаливании мрамора качество получаемой окиси кальция зависит от сорта мрамора. Так, уральский мрамор Полевского, Коелгинского или Прохорово-Баландинского месторождений дает препарат квалификации ч. д. а.

КАЛЬЦИЙ СЕРНИСТЫЙ (КАЛЬЦИЙ СУЛЬФИД)

Calcium sulfuratum	Calcium sulphide	Calciumsulfid

CaS Мол. в. 72,14

Свойства

Желтовато-белая непрозрачная масса без запаха. Пл. 2,18 г/см³ (при 15 °С). Реактив мало растворим в воде (0,13% при 0 °С). В небольшом количестве воды CaS гидролизуется:

$$2CaS + 2H_2O = Ca(HS)_2 + Ca(OH)_2 \downarrow$$

При этом в раствор переходит гидросульфид $Ca(HS)_2$ и остается нерастворенный $Ca(OH)_2$. При действии влаги воздуха и CO_2 реактив постепенно разлагается, образуя полисульфиды кальция CaS_n и H_2S.

Приготовление

1. Сернистый кальций можно получить восстановлением сернокислого кальция окисью углерода:

$$CaSO_4 + 4CO = CaS + 4CO_2 \uparrow$$

Растертый в ступке $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (ч. д. а.) помещают в фарфоровые лодочки слоем не менее 10 мм. Лодочки устанавливают в электрическую трубчатую печь и медленно нагревают до 800 °С. При этой температуре реагент выдерживают 2,5—3 ч, затем охлаждают до 200 °С и вытесняют воздух из печи током окиси углерода или генераторного газа. Не прекращая тока газа, нагревают еще 2,5—3 ч при 1000—1050 °С. Затем реакционную смесь охлаждают до 600 °С, прекращают подачу газа в печь и продукт быстро выгружают в эксикатор с прокаленным $CaCl_2$.

Полученный препарат содержит около 60% CaS и значительные количества CaO и $CaSO_4$.

2. Сернистый кальций можно получить обработкой углекислого кальция сероводородом*:

$$CaCO_3 + H_2S = CaS + H_2O \uparrow + CO_2 \uparrow$$

Работу следует проводить под тягой. Осторожно! Огнеопасно!

Нагревают 50 г $CaCO_3$ при 900 °С в течение 2 ч в токе смеси H_2 и H_2S (1 : 1). После прекращения выделения водяных паров препарат нагревают еще 30 мин в токе водорода, затем охлаждают в атмосфере водорода и быстро переносят в плотно закрываемую банку.

Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

КАЛЬЦИЙ СЕРНОКИСЛЫЙ (КАЛЬЦИЙ СУЛЬФАТ)

Calcium sulfuricum	Calcium sulphate Gypsum	Calciumsulfat

$CaSO_4$	Мол. в. 136,14
$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	Мол. в. 145,15
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Мол. в. 172,17

Свойства

Осажденный $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (гипс) — микроскопические игольчатые кристаллы, пл. 2,31—2,33 г/см³. Мало растворим в воде (0,2% безводной соли при 18 °С, ПР = $6,1 \cdot 10^{-5}$ при 10 °С). Переход $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в $CaSO_4 \cdot 0,5\ H_2O$ происходит при 128 °С.

---

* Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Брауэра Г. Пер. с нем. М., Издатинлит, 1956, 895 с. См. с. 441.

Полугидрат (демигидрат, жженый гипс, алебастр) $CaSO_4\cdot0,5H_2O$ — белый порошок, пл. 2,67—2,73, г/см³. При замешивании в жидкую кашицу с небольшим количеством воды быстро затвердевает, переходя в дигидрат.

Выше 200 °С дигидрат переходит в безводный $CaSO_4$ (ангидрит). Это белый порошок, пл. 2,90—2,99 г/см³. Жадно поглощает влагу из воздуха. На этом свойстве основано применение $CaSO_4$ в качестве осушителя. Влажный воздух, пропущенный через трубку с $CaSO_4$, содержит только 0,005 мг/л H_2O. Т. пл. 1450 °С.

Приготовление

Дигидрат $CaSO_4\cdot2H_2O$ можно получить следующим образом.

В отфильтрованный теплый раствор 20 г $(NH_4)_2SO_4$ в 250 мл воды приливают раствор 50 г $CaCl_2$ (ч.) в 200 мл воды и проверяют полноту осаждения (в отфильтрованном растворе при добавлении $CaCl_2$ не должно образовываться осадка). После отстаивания осадок промывают декантацией 5—6 раз водой, отсасывают на воронке Бюхнера и промывают до полного отсутствия NH_4^+ в промывных водах (проба реактивом Несслера). Препарат сушат на пергаментной бумаге при 60—70 °С.

Выход 20—22 г (80—85%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

Для получения безводного $CaSO_4$ навеску дигидрата $CaSO_4\cdot2H_2O$ нагревают выше 500 °С до постоянной массы.

Полуводный сульфат $CaSO_4\cdot0,5H_2O$ получают, нагревая $CaSO_4\cdot2H_2O$ при 150—170 °С.

КАЛЬЦИЙ УГЛЕКИСЛЫЙ (КАЛЬЦИЙ КАРБОНАТ)

Calcium carbonicum	Calcium carbonate	Calciumkarbonat

$CaCO_3$ Мол. в. 100,09

Свойства

Белый кристаллический порошок, пл. 2,71—2,93 г/см³. Т. пл. 1339 °С при 102,5 бар. Растворим в кислотах, очень мало растворим в воде (0,0014% при 25 °С, ПР = $0,87\cdot10^{-8}$ при 25 °С). Вода, насыщенная CO_2, растворяет значительно лучше (0,156% при 0 °С) вследствие образования бикарбоната.

При нагревании до 420 °С реактив начинает диссоциировать на CaO и CO_2; давление CO_2 достигает 1 бар при 894,4 ± 0,3 °С.

Приготовление

1. Углекислый кальций можно получить действием углекислого аммония на азотнокислый кальций:

$$Ca(NO_3)_2+(NH_4)_2CO_3=CaCO_3\downarrow+2NH_4NO_3$$

Отдельно готовят растворы 100 г $Ca(NO_3)_2\cdot4H_2O$ (ч. д. а.) в 200 мл воды и 47 г $(NH_4)_2CO_3$ (ч.) в 200 мл воды. К каждому из растворов прибавляют по 10 мл другого. Растворы отфильтровывают от осадков, увлекающих с собой примеси, и оба фильтрата медленно при перемешивании вливают с одинаковой скоростью в стакан, содержащий 200 мл воды. После отстаивания проверяют полноту осаждения, добавляя в случае необходимости еще немного $(NH_4)_2CO_3$. Осадок $CaCO_3$ отсасывают на воронке Бюхнера и промывают на фильтре медленным током дистиллированной воды до полного удаления NO_3^- (проба с дифениламином). Расход воды составляет около 1,5 л. Промытый осадок $CaCO_3$ сушат при 110 °С.

Выход 36 г (94%) с содержанием 99,96% $CaCO_3$. По содержанию примесей полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации х. ч.

2. Для получения $CaCO_3$ квалификации «для люминофоров» (не содержащего примеси тяжелых металлов) к растворам $Ca(NO_3)_2\cdot4H_2O$ (ч. д. а.)

и $(NH_4)_2CO_3$ (ч.) (приготовление см. в п. 1) приливают по нескольку капель раствора $(NH_4)_2S$ и смеси оставляют на 1—2 суток до полного осаждения сульфидов. Осадок отфильтровывают и фильтраты сливают, как описано в п. 1 *.

КАЛЬЦИЙ УКСУСНОКИСЛЫЙ (КАЛЬЦИЙ АЦЕТАТ)

Calcium aceticum	Calcium acetate	Calciumacetat

$Ca(CH_3COO)_2\cdot H_2O$ Мол. в. 176,19

Свойства

Белый кристаллический порошок со слабым запахом уксусной кислоты. Хорошо растворим в воде (25,5% безводной соли при 25 °С). При нагревании распадается на карбонат кальция и ацетон:

$$Ca(CH_3COO)_2=CaCO_3+(CH_3)_2CO$$

Приготовление

Уксуснокислый кальций легко получить растворением углекислого кальция в уксусной кислоте:

$$CaCO_3+2CH_3COOH=Ca(CH_3COO)_2+CO_2\uparrow+H_2O$$

В 210 мл 20%-ной CH_3COOH (ч.) вносят $CaCO_3$ (ч.)** до прекращения выделения CO_2, добавляют еще немного $CaCO_3$ и нагревают до 80 °С. Затем реакционную смесь оставляют на 2—3 ч, после чего фильтруют. Фильтрат подкисляют 80%-ной CH_3COOH (ч.) до слабокислой реакции на лакмус (во избежание образования основной соли) и упаривают до консистенции густой кашицы, время от времени добавляя 1—2 мл 80%-ной CH_3COOH. После охлаждения выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 60—70 °С.

Выход 40 г (53% по CH_3COOH). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

КАЛЬЦИЙ ФТОРИСТЫЙ (КАЛЬЦИЙ ФТОРИД)

Calcium fluoratum	Calcium fluoride	Calciumfluorid

CaF_2 Мол. в. 78,08

Свойства

Белый порошок, пл. 3,18 г/см³. Т. пл. 1418, т. кип. 2500 °С. Очень мало растворим в воде ($1,6\cdot10^{-3}$%, ПР = $3,4\cdot10^{-4}$ при 18 °С); растворимость повышается в присутствии солей аммония. Растворяется в растворах солей алюминия и железа(III) вследствие образования комплексных фторидов этих металлов. При температуре красного каления реактив разлагается водяным паром:

$$CaF_2+2H_2O=Ca(OH)_2+2HF$$

* О получении $CaCO_3$ с содержанием Fe, Mn и тяжелых металлов менее $1\cdot10^{-5}$% см. Ангелов И. И., Хаипсон С. И. Труды ИРЕА, 1956, т. 21, с. 93.

** Вместо $CaCO_3$ можно применять $Ca(OH)_2$ (ч.).

Приготовление

1. Фтористый кальций можно получить осаждением из раствора азотнокислого кальция фтористым аммонием:

$$Ca(NO_3)_2 + 2NH_4F = CaF_2\downarrow + 2NH_4NO_3$$

В большую фарфоровую чашку, нагреваемую на водяной бане, сливают растворы 250 г $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ в 375 мл воды и 160 г NH_4F в 400 мл воды. Проверяют полноту осаждения, добавляя к пробам раствора NH_4F (на Ca^{2+}) и $Ca(NO_3)_2$ (на F^-); допускается очень малый избыток Ca^{2+}. Реакционную смесь нагревают 1,5 ч при 60—70 °C, затем оставляют на сутки.

Раствор декантируют и осадок CaF_2 промывают декантацией 2—3 раза водой по 1 л. Осадок отфильтровывают, подсушивают при 60—80 °C и прокаливают 3 ч при 400—500 °C. После охлаждения массу растирают и снова промывают декантацией горячей водой (10 раз по 200 мл) до полного удаления NO_3^- и NO_2^- (при добавлении к 2 мл промывной воды 1 капли раствора индиго и 2 мл H_2SO_4 пл. 1, 84 синяя окраска не должна исчезать). Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, сушат при 60 °C и прокаливают 2 ч при 400—500 °C.

Выход препарата близок к 100%. По содержанию примесей препарат соответствует реактиву квалификации ч.

2. Фтористый кальций квалификации ч. получают также при растворении углекислого кальция во фтористоводородной кислоте:

$$CaCO_3 + 2HF = CaF_2\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

К $CaCO_3$ (ч. д. а.) приливают (*под тягой*) фтористоводородную кислоту (ч.) до кислой реакции на конго. Операцию проводят в винипластовых или эбонитовых сосудах. Полученную суспензию CaF_2 фильтруют, промывают, сушат и прокаливают, как указано в п. 1.

КАЛЬЦИЙ ХЛОРИСТЫЙ (КАЛЬЦИЙ ХЛОРИД)

Calcium chloratum — Calcium chloride — Calcium chlorid

$CaCl_2$ — Мол. в. 110,99

$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — Мол. в. 219,08

Свойства

Безводный реактив — белая кристаллическая гигроскопичная масса, пл. 2,512 г/см³ (при 25 °C). Т. пл. 772 °C. Вследствие частичного разложения плавленый $CaCl_2$ всегда содержит некоторое количество CaO и поэтому имеет щелочную реакцию. Очень хорошо растворяется в воде (42,7% при 20 °C) со значительным выделением тепла; хуже растворим в этиловом спирте и ацетоне.

Прокаленный $CaCl_2$ хороший осушитель газов. Давление водяного пара над безводным $CaCl_2$ составляет 0,14—0,25 мм рт. ст. при комнатной температуре; остаточная влажность воздуха над $CaCl_2$ при 25 °C не превышает 0,36 мг/л H_2O.

$CaCl_2 \cdot 6H_2O$ — большие бесцветные кристаллы в форме ромбических призм горько-соленого вкуса. Пл. 1,68 г/см³ (при 17 °C). Т. пл. 29,92 °C. При нагревании реактив теряет четыре молекулы H_2O и переходит в дигидрат $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, представляющий собой белую пористую массу. При температуре красного каления реактив полностью обезвоживается.

Приготовление

1. Препарат реактивной чистоты получают очисткой технического хлористого кальция. Предварительно убеждаются в отсутствии в нем хлоратов. Для этого 5 г соли обливают 20 мл соляной кислоты (пл. 1,10) и к смеси подносят иодокрахмальную бумагу; при отсутствии хлорноватокислых солей индикаторная бумага не должна окрашиваться в синий цвет.

Растворяют 3 кг $CaCl_2$ (техн.) в 4,5—5 л воды, приливают 30 мл соляной кислоты (пл. 1,19) и 10—15 мл 30%-ного раствора $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и перемешивают. После отстаивания раствор испытывают на SO_4^{2-} и Ba^{2+}.

Для определения SO_4^{2-} к 5 мл раствора добавляют 20 мл воды, 1 мл соляной кислоты (пл. 1,12) и 0,5 мл 1 н. раствора $BaCl_2$. Если в течение 15 мин не появляется помутнения, то это указывает на отсутствие SO_4^{2-}. Если ионы SO_4^{2-} обнаружены, то к раствору очищаемого препарата добавляют немного $BaCl_2$.

Для определения Ba^{2+} к 5 мл раствора добавляют 20 мл воды и 5 мл насыщенного раствора $CaSO_4$. При отсутствии Ba^{2+} в течение 15 мин не должно быть помутнения. Если проба испытуемого раствора помутнела, то для осаждения ионов Ba^{2+} к исходному раствору приливают по каплям разбавленную H_2SO_4. Далее к очищаемому раствору приливают 50 мл «известкового молока» до явно выраженной щелочной реакции на фенолфталеин и 3—4 г активного угля. Смесь хорошо перемешивают и оставляют на 2 ч. Затем снова проверяют реакцию раствора, в случае необходимости добавляют еще немного $Ca(OH)_2$.

Смесь оставляют на сутки, затем фильтруют и фильтрат нейтрализуют соляной кислотой (ч.) до тех пор, пока он не будет окрашивать метиловый красный в розовый цвет, а метиловый оранжевый в желтый. Разбавляют водой до плотности 1,226 и получают 50%-ный раствор $CaCl_2$ (удовлетворяющий требованиям фармакопеи).

Для получения кристаллического $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ в 400 мл 50%-ного раствора $CaCl_2$ вносят 1 г активного угля, нагревают до 90—100 °C, упаривают до плотности 1,37, фильтруют и оставляют на 2 суток. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и переносят в плотно закрывающуюся банку.

Выход 45—47%. Получаемый препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч., иногда — ч. д. а.

2. Гранулированный препарат можно получить следующим образом. В муфельной печи при 250—300 °C упаривают 50%-ный раствор $CaCl_2$ (см. п. 1) в течение 1 ч. Полученную массу разбивают на крупные куски и прокаливают еще 1—2 ч до тех пор, пока при разламывании кусков в изломе не будет заметно блестящих кристаллов. Затем куски дробят до желаемого размера (5—10 мм), отсеивают мелочь, препарат переносят в банку и плотно закрывают пробкой.

Продукт, пригодный для заполнения эксикаторов («технический, прокаленный»), получают аналогичным путем, нагревая при 250—300 °C технический хлористый кальций. Выход 75—78%.

3. Препарат квалификации «плавленый» получают, сплавляя (*под тягой*) в платиновой чашке 200 г гранулированного хлористого кальция и 6—8 г NH_4Cl (ч.) при 800 °C. Расплавленную соль выливают в железные формы или на массивную железную плиту. После затвердевания и некоторого охлаждения (до 120—150 °C) препарат возможно быстрее переносят в плотно закрывающуюся банку.

КАРБОСИЛИКАГЕЛЬ

Свойства

Препарат представляет собой гель кремневой кислоты, осажденный на активном угле. Это плотные черные кусочки, обладающие большой адсорбционной способностью по отношению к парам воды и органических веществ.

Приготовление*

Техническое жидкое стекло разбавляют водой до содержания 4,1% SiO_2. В стакан наливают 50 мл полученного раствора и 0,5 г активного угля,

* Палкин А. П., Колесников А. Л. ЖПХ, 1937, т. 10, с. 1879.

высушенного при 105 °С и измельченного до зерен диаметром 0,006—0,125 мм; эти соотношения обеспечивают получение наиболее активного карбосиликагеля с содержанием 10% активного угля.

Смесь перемешивают 20 мин, затем приливают по каплям 4%-ную соляную кислоту до кислой реакции на лакмус. Перемешивание продолжают до момента коагуляции, наступающего через 2—5 мин после введения всего количества кислоты. Стакан с гелем помещают для созревания в эксикатор на 2—3 дня. Созревший гель при надавливании на него пальцем оказывает достаточное сопротивление, образуя трещины вокруг углубления.

Гель разламывают на кусочки, сушат на стекле при комнатной температуре в течение 2 суток, затем в термостате при 40—50 °С до содержания влаги не выше 75—80%. Далее препарат промывают в течение 5—6 суток водой до удаления Cl^-, затем сушат 60—70 ч в термостате, постепенно повышая температуру от 40 до 120 °С. Высушенный гель активируют нагреванием при 240—250 °С в фарфоровом тигле, закрытом крышкой.

КВАСЦЫ АЛЮМОАММОНИЙНЫЕ (КВАСЦЫ АЛЮМОАММИАЧНЫЕ, АММОНИЙ-АЛЮМИНИЙ СУЛЬФАТ)

Alumen ammoniacale	Alum ammonium Aluminium ammonium sulphate	Ammoniakalaun

$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ Мол. в. 453,33

Свойства

Бесцветные октаэдрические кристаллы, пл. 1,64 г/см³. При 93,5 °С квасцы плавятся в кристаллизационной воде, при 120 °С отдают 10 молекул воды, а при 200 °С образуют пористую массу безводных квасцов. При сильном прокаливании квасцы разлагаются на Al_2O_3, H_2O, SO_3 и NH_3. Реактив растворим в воде (6,3% безводной соли при 20 °С).

Приготовление

Алюмоаммонийные квасцы можно получить, сливая растворы сернокислого аммония и сернокислого алюминия.

Растворяют 500 г $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (техн.) в 750 мл горячей (80 °С) воды. Раствор фильтруют, следя за тем, чтобы фильтрат был вполне прозрачный. Отдельно готовят отфильтрованный раствор 100 г $(NH_4)_2SO_4$ (техн.) в 200 мл воды.

Оба раствора упаривают до появления первых кристаллов, которые растворяют в минимальном количестве воды. Затем растворы* смешивают и упаривают на водяной бане при 80 °С до появления кристаллической пленки. Смесь охлаждают до 15—20 °С при энергичном размешивании. Выпавший мелкокристаллический осадок квасцов отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 100 мл воды. Получается около 500 г кристаллов.

Затем препарат дважды перекристаллизовывают. Кристаллы растворяют в 750 мл воды, раствор упаривают и охлаждают, как указано выше. Выпавшую соль отсасывают на воронке Бюхнера и промывают водой. Полученные кристаллы (около 440 г) снова растворяют в 650 мл воды, упаривают, и кристаллизуют, но без перемешивания (чтобы образовались более крупные кристаллы). Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают

* Есть указания, что можно не придерживаться точно стехиометрических соотношений, так как квасцы выпадают чистыми даже при избытке одного из компонентов в широком интервале количественных соотношений между $Al_2(SO_4)_3$ и $(NH_4)_2SO_4$.

50 мл холодной воды и сушат непродолжительное время при комнатной температуре (длительная сушка может привести к выветриванию квасцов).

Выход 340 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву ч. д. а.**

Примечание. Как правило, стремятся получать более мелкие кристаллы, обладающие большей чистотой. По рекомендуемой методике получают крупнокристаллические квасцы, значительно менее выветривающиеся на воздухе.

КВАСЦЫ АЛЮМОКАЛИЕВЫЕ (КАЛИЕВЫЕ КВАСЦЫ, КАЛИЙ-АЛЮМИНИЙ СУЛЬФАТ)

Alumen kalicum	Potassium alum Aluminium potassium sulphate	Kalialaun. Alaun

$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ Мол. в. 474,39

Свойства

Большие бесцветные прозрачные октаэдрические кристаллы сладкого вяжущего вкуса. Пл. 1,75 г/см³. При 92 °С плавятся в кристаллизационной воде. Квасцы мало растворимы в холодной воде (5,7% безводной соли при 20 °С) и очень хорошо в горячей. На воздухе почти не выветриваются, но легко теряют кристаллизационную воду при нагревании до 120 °С, превращаясь в белый порошок жженых квасцов, малорастворимый в воде.

Приготовление

1. Алюмокалиевые квасцы можно получить, сливая растворы сернокислого алюминия и сернокислого калия.

Растворяют 100 г $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (техн.) в 200—300 мл воды и отфильтровывают. Отдельно готовят раствор 28—30 г K_2SO_4 (техн.) в 300 мл воды. Растворы сливают, упаривают на водяной бане до начала кристаллизации и быстро охлаждают при перемешивании. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, растворяют в минимальном количестве горячей воды и охлаждают. Препарат перекристаллизовывают еще 3 раза. Если исходным сырьем является $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ реактивной квалификации, перекристаллизация необязательна.

При использовании маточных растворов выход составляет 100—110 г препарата, соответствующего реактиву квалификации ч. д. а.

2. Для очистки растворяют 200 г технических квасцов в 200 мл горячей воды, фильтруют и охлаждают. Выпадает около 175 г чистого продукта. Кристаллы слегка промывают холодной дистиллированной водой и сушат.

3. Безводные (жженые) квасцы получают следующим образом.

Водную соль нагревают в платиновом тигле. Квасцы сначала плавятся в своей кристаллизационной воде, затем обезвоживаются, вспучиваясь при этом. Образовавшуюся легкую пористую массу растирают в ступке.

** О глубокой очистке алюмоаммонийных квасцов см. Горштейн Г. И., Ермолина Н. С., Фриденберг Е. С. Труды ИРЕА, 1967, т. 30, с. 452.

КВАСЦЫ ЖЕЛЕЗОАММОНИЙНЫЕ [КВАСЦЫ ЖЕЛЕЗОАММИАЧНЫЕ, ЖЕЛЕЗО(III)-АММОНИЙ СУЛЬФАТ]

Ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum	Ferric ammonium alum	Eisenammonalaun Eisenalaun Eisenammoniumsulfat

$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ Мол. в. 482,20

Свойства

Бесцветные октаэдрические кристаллы, по обычно препарат имеет светло-аметистовую окраску *. При стоянии на воздухе кристаллы становятся светло-коричневыми, при нагревании до 33 °С окрашиваются в коричневый цвет. Пл. 1,17 г/см³. Т. пл. 39—41 °С. При 150 °С реактив теряет 11,5 молекул H_2O, при 750 °С полностью обезвоживается.

Растворим в воде (25% при 15 °С), нерастворим в этиловом спирте.

Приготовление

Железоаммонийные квасцы можно получать по методике, основанной на следующих реакциях:

$$6FeSO_4+2HNO_3+4H_2SO_4=3Fe_2(SO_4)_3+2NO\uparrow+4H_2O$$

$$Fe_2(SO_4)_3+(NH_4)_2SO_4+24H_2O=2NH_4Fe(SO_4)_2\cdot 12H_2O$$

В фарфоровой чашке емкостью 1 л растворяют 200 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (техн.) в 400 мл горячей воды и фильтруют через двойной фильтр. К фильтрату добавляют 22 мл H_2SO_4 (пл. 1,84), подогревают до 30—35 °С и медленно приливают (*под тягой*) 25—30 мл HNO_3 (техн., пл. 1,38). Раствор становится темно-бурым, а в конце реакции приобретает красновато-коричневую окраску. Окончание реакции определяют, прибавляя к пробе раствора $K_3[Fe(CN)_6]$; отсутствие синего осадка указывает на полное окисление $FeSO_4$.

Далее раствор упаривают на водяной бане при 80 °С до сиропообразного состояния (для удаления HNO_3 и окислов азота), добавляют 200 мл воды и снова упаривают до появления кристаллической пленки. К полученному насыщенному раствору $Fe_2(SO_4)_3$ приливают 150 мл воды и горячий отфильтрованный раствор 32 г $(NH_4)_2SO_4$ (техн.) в 80 мл воды и 0,5—1 мл H_2SO_4 (пл. 1,84). Смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой, медленно охлаждают до 0° С и выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера. Выход 240—250 г.

Для очистки от Cl^- и NO_3^- соль растворяют в 200—220 мл теплой воды, слегка подкисленной H_2SO_4, и охлаждают до 0 °С. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат непродолжительное время на пергаменте при комнатной температуре.

Выход 200 г (80%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации х. ч.

КВАСЦЫ ХРОМОКАЛИЕВЫЕ [КВАСЦЫ ХРОМОВЫЕ, КАЛИЙ-ХРОМ(III) СУЛЬФАТ]

Alumen chromicum	Chromalum	Kaliumchromalaun Chromalaun

$KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ Мол. в. 499,42

Свойства

Темно-фиолетовые, просвечивающие рубиново-красным цветом октаэдрические кристаллы, пл. 1,842 г/см³ (при 20,8 °С). Реактив растворим в воде (14,3% безводной соли при 15 °С). При 75 °С раствор становится зеленым, после охлаждения через несколько дней снова приобретает фиолетовую окраску.

На воздухе квасцы выветриваются, покрываясь лиловым налетом. При нагревании до 100° С, теряя часть воды, зеленеют. Полное обезвоживание достигается только при 350 °С. Нагретая выше 350 °С соль, приобретающая зеленовато-желтую окраску, теряет способность растворяться в воде.

Приготовление

1. Хромокалиевые квасцы можно получить путем восстановления Cr^{6+} этиловым спиртом в присутствии серной кислоты:

$$4K_2Cr_2O_7+4C_2H_5OH+16H_2SO_4=$$

$$=4[K_2SO_4\cdot Cr_2(SO_4)_3]+3CH_3COOH+2CO_2\uparrow+22H_2O$$

К отфильтрованному раствору 250 г $K_2Cr_2O_7$ (техн.) в 1600 мл горячей воды прибавляют 180 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) и постепенно приливают (*под тягой*) около 150 мл 85%-ного этилового спирта. Конец реакции определяется по темно-зеленой окраске раствора и по отсутствию вспенивания при дальнейшем добавлении спирта. Раствор упаривают при пропускании воздуха до исчезновения запаха уксусной кислоты, затем приливают воды столько, чтобы раствор имел плотность 1,5 (при 70 °С) и оставляют для кристаллизации на 10—15 дней.

Выделившиеся кристаллические корки разламывают, отсасывают на воронке Бюхнера и осторожно сушат на воздухе, не допуская выветривания. В маточный раствор добавляют H_2SO_4 (пл. 1,84, 0,5 мл кислоты на 100 мл раствора), упаривают до плотности 1,5 и кристаллизуют, как описано выше.

Выход 800 г квасцов квалификации ч.

2. Более чистый препарат получают следующим образом.

Растворяют 100 г $K_2Cr_2O_7$ при нагревании до 50—60 °С в 815 мл 15%-ной H_2SO_4. Полученный раствор постепенно вливают в 100 мл этилового спирта, налитый в чашку, погруженную в воду со льдом. Большая часть кристаллов квасцов выпадает при этом в виде кристаллической муки.

Маточный раствор упаривают, добавляют $^1/_{20}$ часть (по объему) HNO_3 (пл. 1,40), чтобы избежать перехода препарата в зеленую модификацию и смешивают с равным объемом этилового спирта. Через сутки квасцы выкристаллизовываются; их растворяют в теплой (не выше 40 °С) воде, и раствор оставляют для медленного испарения в теплом месте (25—30 °С).

Таким путем удается получить препарат, соответствующий реактиву квалификации ч. д. а.

КИСЛОРОД

Oxygenium	Oxygen	Sauerstoff

O_2 Мол. в. 31,999

Свойства

Бесцветный газ без запаха и вкуса. При нормальных условиях 1 л O_2 весит 1,42895 г. Пл. газа (по воздуху) 1,1053. Пл. жидкого кислорода 1,158 г/см³ (при —186 °С). Т. пл. —218,8, т. кип. —182,97 °С. Очень мало растворим в воде (0,031 объема в 1 объеме воды при 20 °С).

Кислород быстро поглощается щелочным раствором пирогаллола и кислыми растворами солей двухвалентного хрома. Расплавленное серебро растворяет почти 10 объемов O_2, выделяя его при затвердевании.

Кислород энергично поддерживает горение, поэтому в атмосфере чистого O_2 горят такие вещества, которые не удается зажечь на воздухе (железо и др.).

---

* А. Вернер объясняет окраску присутствием сложного иона $[Fe(O_2H_4)_6]^{3+}$. Другие авторы считают, что окраска вызвана следами марганца.

Приготовление

1. Небольшие количества кислорода удобнее всего получать термическим разложением $KClO_3$ в присутствии катализатора (MnO_2 или Fe_2O_3):

$$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2\uparrow$$

$KClO_3$ *и катализатор не должны содержать примеси горючих веществ (уголь, бумага и т. д.), возможен сильный взрыв!* Полезно предварительно прокалить небольшую порцию реакционной смеси в металлической ложке, чтобы убедиться, что кислород выделяется спокойно (незначительные искорки, появляющиеся в смеси, не представляют опасности).

Смесь из 1 вес. ч. $KClO_3$ и 0,5 вес. ч. катализатора загружают в большую пробирку или колбочку и нагревают горелкой. Выделяющийся кислород может содержать незначительную примесь хлора, от которого его легко очистить, пропуская газ через раствор KOH.

2. Препарат можно получить также при термическом разложении перманганата калия:

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

Нагревание проводят аналогично $KClO_3$ (см. п. 1).

Если необходимо получить кислород, не содержащий даже следов азота и инертных газов, то рекомендуется предварительно нагреть $KMnO_4$ в вакууме при 120 °С для удаления адсорбированных газов, затем отключить вакуумный насос и повысить температуру до начала разложения $KMnO_4$. Из 318 г $KMnO_4$ получается 17 л чистого кислорода.

3. Кислород можно получать путем каталитического разложения перекиси водорода:

$$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2\uparrow$$

Грубо измельченную MnO_2 (ч.) отсеивают от пыли и помещают в средний шар аппарата Киппа на подостланный волокнистый асбест. Аппарат заполняют раствором, который готовят, прибавляя при охлаждении 150 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) к 1 л 3%-ной H_2O_2. Выделяющийся кислород довольно чист. При работе с малыми количествами вместо аппарата Киппа можно использовать колбу Эрленмейера.

4. Чистый кислород можно получить также по методике, основанной на каталитическом разложении H_2O_2 при погружении в реакционный раствор платинированной никелевой пластинки*; меняя глубину погружения, можно регулировать скорость разложения. Пластинку предварительно прокаливают в токе водорода до светло-серого цвета поверхности.

Процесс рекомендуется проводить в приборе, схема которого изображена на рис. 24. К реакционной колбе *1* емкостью 500 мл присоединяют насадку *3* со стеклянной поворачивающейся на шлифе пробкой-ворот *4*. К этой пробке на тонкой (0,1 мм) платиновой проволоке подвешивают платинированную никелевую пластину *2*, свернутую в цилиндр. Вращая пробку *4*, можно погружать пластинку в реакционный раствор на большую или меньшую глубину. Колбу заполняют 30%-ной перекисью водорода (техн.). Первые порции кислорода загрязнены воздухом, поэтому их отбрасывают. Далее выделяется очень чистый газ, содержащий лишь брызги H_2O_2. Для очистки газ пропускают через трубку *5*, заполненную стеклянными бусами, и через платинированную медную сетку *7*. Сушат газ в промывной склянке *9* с конц. H_2SO_4. Реакция прекращается, когда концентрация H_2O_2 упадет до 1,5%.

* Для платинирования никелевую пластинку опускают в 1—2%-ный раствор $H_2[PtCl_6]$ и присоединяют к отрицательному полюсу аккумулятора напряжением 4 В. В качестве анода используют кусок платиновой проволоки. Через 10—15 мин пластинку вынимают из электролита и промывают водой.

5. Чистый, свободный от азота кислород, можно получить электролизом растворов щелочей или кислородных кислот. Электролиз рекомендуется проводить в стеклянной U-образной трубке* (рис. 25) внутренним диаметром 40—50 мм с цилиндрическими из никелевой жести или лучше из платины электродами при напряжении 10 В. Электролитом может служить 30%-ный раствор NaOH, 20%-ная H_2SO_4 (при использовании платиновых электродов), 20%-ный раствор CrO_3 в 10%-ной H_2SO_4 или насыщенный раствор $KMnO_4$ в 10%-ной H_2SO_4.

Если кислород должен выходить из прибора под давлением более 20—30 мм вод. ст., то трубку, отводящую водород, погружают на некоторую глубину в стакан с водой, чтобы создать равное давление во втором колене прибора.

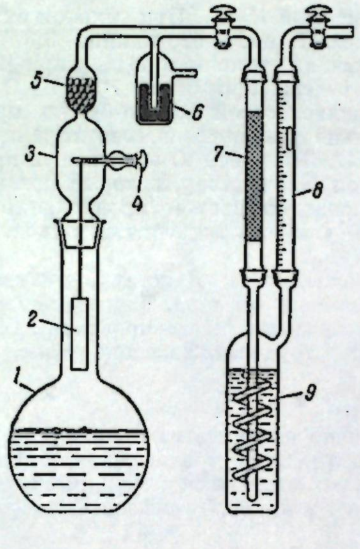


Рис. 24. Прибор для получения кислорода из H_2O_2:

1 — реакционная колба; *2* — никелевая пластинка; *3* — насадка; *4* — пришлифованная пробка-ворот; *5* — трубка со стеклянными бусами; *6* — ртутный затвор; *7* — платинированная медная сетка; *8* — ротаметр; *9* — промывная склянка.

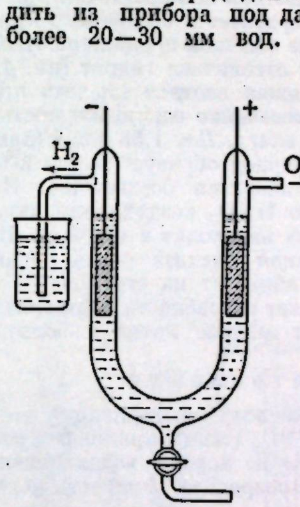


Рис. 25. Электролизер для получения кислорода.

Для очистки выделяющийся кислород пропускают через стеклянную вату для удержания брызг, затем через нагретый до 400 °С платинированный асбест для контактного окисления следов водорода. Если применяют никелевые электроды, покрытые слоем черной NiO, то выделяющийся кислород не содержит H_2.

Этот же прибор может применяться для получения H_2.

При повторном пользовании прибором следует особо внимательно проверить, не перепутаны ли полюса.

6. Продажный сжатый кислород (в стальных баллонах) достаточно чист и его можно использовать для большинства лабораторных работ. Полезно промывать его растворами $KMnO_4$, KOH и конц. H_2SO_4. Примесь N_2 обычно не мешает.

* Чмутов К. В. Техника физико-химического исследования. М., Госхимиздат, 1954. См. с. 174.

11 Заказ 812

КИСЛОТА АЗОТНАЯ

Acidum nitricum | Nitric acid | Salpetersäure

HNO_3 Мол. в. 63,01

Свойства

Бесцветная жидкость, пл. 1,526 г/см³ (при 15 °C). При сильном охлаждении затвердевает в бесцветные кристаллы. Т. пл. —42, т. кип. 83,8 °C. При перегонке обычной продажной HNO_3 вначале отгоняется вода, а при 120,5 °C начинает отгоняться гидрат (пл. 1,40), содержащий около 70% HNO_3.

Дымящая азотная кислота представляет собой красно-бурую прозрачную, чрезвычайно едкую жидкость, сильно дымящую на воздухе и притягивающую влагу. Пл. 1,56 г/см³ (при 20 °C). При —40 °C застывает в красную массу. С водой образует зеленый или голубой раствор, который при разбавлении становится бесцветным. При продолжительном пропускании через дымящую HNO_3 воздуха или двуокиси углерода выделяются окислы азота и кислота переходит в обычную HNO_3.

Азотная кислота очень сильный окислитель. Действуя, например на железо, образует на его поверхности пленку окислов, благодаря чему металл теряет способность растворяться в кислотах (пассивирование). На коже вызывает желтые пятна и болезненные, трудноззаживающие раны.

Приготовление

1. Кислоту квалификации х. ч. можно получить из технической HNO_3. К HNO_3 (техн.) приливают раствор $AgNO_3$ до прекращения образования осадка $AgCl$, хорошо взбалтывают и дают отстояться в теплом месте (30—40 °C). Прозрачную жидкость переливают с помощью сифона в реторту (или

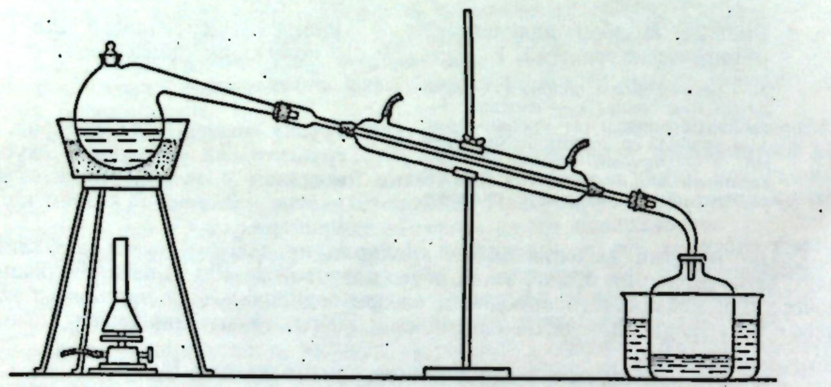


Рис. 26. Прибор для перегонки азотной кислоты.

колбу Вюрца с пришлифованной пробкой), соединенную с холодильником и охлаждаемым приемником тампонами из стеклянной ваты (резиновые и корковые пробки применять нельзя), добавляют немного KNO_3 для связывания свободной H_2SO_4 и осторожно нагревают на песочной бане (рис. 26). Сначала перегоняется жидкость, содержащая значительные количества NO_2 и нередко Cl_2. Периодически отбирают пробу дистиллата, разбавляют ее водой и проверяют наличие Cl^-. Когда хлориды-ионы не будут обнаруживаться, меняют приемник и отгоняют чистую кислоту до тех пор, пока в реторте не останется незначительное количество жидкости.

Перегнанная кислота в результате небольшого разложения обычно бывает окрашена окислами азота в желтый цвет. Для удаления последних через кислоту продувают сильную струю воздуха, свободного от пыли, до полного обесцвечивания жидкости. Полученная таким путем кислота имеет плотность 1,40—1,45 г/см³.

2. Красную дымящую HNO_3 можно получить следующими способами:

а) Перегоняют смесь 1 объема продажной HNO_3 (пл. 1,40) и 3—5 объемов H_2SO_4 (пл. 1,84).

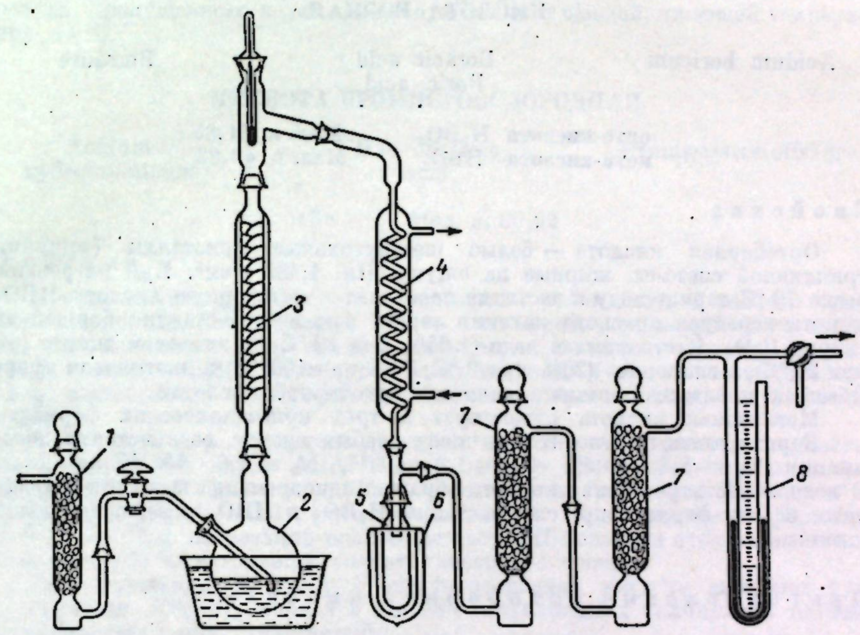


Рис. 27. Прибор для получения безводной азотной кислоты:

1, 7 — колонки с KOH; *2* — реакционная колба; *3* — елочный дефлегматор; *4* — холодильник; *5* — приемник; *6* — сосуд Дьюара; *8* — ртутный манометр.

б) В реторте или колбе Вюрца из термостойкого стекла достаточно большой емкости смешивают 2 вес. ч. KNO_3 и 1 вес. ч. H_2SO_4 (пл. 1,84) и смесь перегоняют. Сначала отгоняется обычная (68%-ная) азотная кислота, затем выделяются бурые пары NO_2 и содержимое колбы затвердевает, поэтому для отгонки дымящей кислоты нагревание усиливают. Плотность полученной кислоты 1,50—1,52 г/см³.

в) В продажную HNO_3 (пл. 1,40) пропускают (*под тягой*) NO_2 (приготовление см. в разд. «Азота двуокись»).

3. Для получения 99%-ной HNO_3 смесь 1,45 л HNO_3 (х. ч., пл. 1,40) и 400 г P_2O_5 перегоняют в приборе, изображенном на рис. 26. Дистиллат, окрашенный в коричнево-красный цвет окислами азота, обесцвечивают продуванием сухого и чистого воздуха. Выход 1,8 кг.

4. Безводную HNO_3 можно отогнать из смеси KNO_3 и H_2SO_4 при пониженном давлении, пользуясь прибором, изображенном на рис. 27. Все узлы прибора должны быть соединены с помощью шлифов, смазанных кислотоупорной (например, фторуглеродной) смазкой.

В колбу *2* емкостью 2—2,5 л помещают 425 г мелкорастертого высушенного KNO_3 и 750 мл H_2SO_4 (пл. 1,84), предварительно охлажденной сухим льдом до начала выделения кристаллов. Реакционную колбу помещают в баню с холодной водой, соединяют с дефлегматором *3*, холодильником *4* и приемником *5* и включают вакуумный насос. Когда в приборе установится давление 5—6 мм рт. ст., приемник *5* погружают в сосуд Дьюара *6* со смесью твердой CO_2 с ацетоном, а водяную баню медленно нагревают до 35—38 °C (*не выше!*). Образовавшаяся HNO_3 конденсируется в приемнике *5* *.

КИСЛОТА БОРНАЯ

Acidum boricum	Boracic acid Boric acid	Borsäure

орто-кислота H_3BO_3 Мол. в. 61,83
мета-кислота HBO_2 Мол. в. 43,82

Свойства

Ортоборная кислота — белые шестиугольные кристаллы (чешуйки) триклинной системы, жирные на ощупь. Пл. 1,435 г/см³. При нагревании выше 70 °C теряет воду и частично переходит в метаборную кислоту HBO_2, при температуре красного каления теряет всю воду, оставляя борный ангидрид B_2O_3. Растворима в воде (4,65% при 20 °C), в этиловом спирте (4% при 20 °C), в глицерине (20% при 0 °C, 73% при 100 °C) и диэтиловом эфире. Обычная продажная кислота является ортоборной кислотой.

Метаборная кислота существует в трех кристаллических формах.

Борная кислота относится к числу слабых кислот, ее константы диссоциации $K_1 = 5{,}8 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 1{,}8 \cdot 10^{-13}$, $K_3 = 1{,}6 \cdot 10^{-14}$ при 25 °C. В водном растворе борная кислота образует одновременно ионы, отвечающие орто- и мета-формам; поэтому растворы H_3BO_3 и HBO_2 совершенно тождественны.

Приготовление ортоборной кислоты

1. H_3BO_3 можно получить разложением натрия тетраборнокислого (буры) соляной кислотой:

$$Na_2B_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = 4H_3BO_3 + 2NaCl$$

К раствору 100 г $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (ч.) в 250 мл кипящей воды прибавляют 115 мл HCl (ч., пл. 1,12) и оставляют на сутки. Выпавшие кристаллы борной кислоты отсасывают **, промывают их небольшим количеством воды и дважды перекристаллизовывают из кипящей воды (350 мл воды на 100 г H_3BO_3). Препарат сушат между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре или в сушильном шкафу при температуре не выше 70 °C.

Обычно таким методом получают борную кислоту квалификации ч. д. а.

2. Для очистки продажной борной кислоты к раствору 100 г H_3BO_3 (ч.) в 1600 мл бидистиллированной воды добавляют 4 мл HNO_3 (х. ч.) и упаривают до начала кристаллизации. Выпавшие при охлаждении кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают до отрицательной реакции промывных вод на NO_3^- (проба дифениламином и H_2SO_4) и сушат.

Выход 85 г (85%). Часто очищенный этим методом препарат соответствует реактиву квалификации х. ч.

---

* Рапопорт Ф. М., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения чистых газов. М., Госхимиздат, 1963. 419 с. См. с. 209.

** Некоторые авторы рекомендуют вместо бумажных фильтров стеклянную вату.

Приготовление метаборной кислоты

Метаборную кислоту получают обезвоживанием ортоборной кислоты:

$$H_3BO_3 = HBO_2 + H_2O$$

Для получения вполне чистой HBO_2, не содержащей H_3BO_3, следует сушить H_3BO_3 (х. ч.) при 100—111 °C в токе газа, в котором парциальное давление паров воды находится в пределах между 4 и 113 мм рт. ст. Для соблюдения этого условия, например, H_3BO_3 сушат при 105—110 °C в токе воздуха, пропущенного через промывную склянку с водой, имеющей температуру 14 °C.

КИСЛОТА БРОМИСТОВОДОРОДНАЯ

Acidum hydrobromicum	Hydrobromic acid	Bromwasserstoffsäure

HBr Мол. в. 80,92

Свойства

Бромистоводородная кислота представляет собой водный раствор бромистого водорода. Газообразный HBr — бесцветный удушливый газ с запахом, напоминающим HCl, сильно дымящий во влажном воздухе. Т. пл. —88,5, т. кип. —66,8 °C. При нормальных условиях 1 л газа весит 3,6445 г. В воде растворяется чрезвычайно хорошо с выделением большого количества тепла.

Водный раствор (бромистоводородная кислота) — бесцветная жидкость острого и кислого вкуса. Насыщенный раствор при нагревании выделяет часть HBr в виде газа, и при 126 °C перегоняется гидрат (пл. 1,486 г/см³), содержащий 46,85% HBr, что соответствует приблизительно формуле $HBr \cdot 5H_2O$. При нагревании слабого раствора HBr сначала отгоняется вода, затем при 126 °C отгоняется гидрат указанного состава.

При попадании на кожу бромистоводородная кислота вызывает зуд и воспаление. Кислоту хранят в хорошо закупоренных склянках в темном месте (на свету она разлагается).

Приготовление газообразного HBr

1. Бромистый водород можно получить бромированием бензола в присутствии катализатора ($FeBr_3$):

$$C_6H_6 + Br_2 = HBr\uparrow + C_6H_5Br$$

В колбу или двугорлую склянку помещают 200 г сухого бензола и несколько граммов бромного железа (или порошка железа). Колбу закрывают пропарафиненной пробкой, в которую вставлены капельная воронка и газоотводная трубка, и из капельной воронки постепенно приливают (*под тягой*) 135 мл брома. Происходит энергичная реакция (вначале колбу следует охлаждать водой) с равномерным выделением бромистого водорода. Газ пропускают через U-образную трубку, одно колено которой наполнено $FeBr_3$ (для поглощения бензола), а другое — антраценом (для связывания унесенного свободного брома).

2. Одним из наиболее распространенных методов получения бромистого водорода является действие брома на влажный красный фосфор:

$$2P + 5Br_2 + 6H_2O = 2HPO_3 + 10HBr\uparrow$$

В колбу (рис. 28) помещают 10 г красного фосфора, 20 мл воды и из капельной воронки постепенно приливают (*под тягой*) 35 мл брома. Выделяющийся газ для очистки пропускают через U-образную трубку, наполненную смесью асбеста с влажным (*но не мокрым*) красным фосфором.

Выход ~30 л HBr.

3. Бромистый водород можно получить при восстановлении брома сероводородом:

$$H_2S + Br_2 = S\downarrow + 2HBr$$

Работу следует проводить под тягой.

В стеклянный цилиндр (рис. 29) наливают бром, добавляют немного воды и пропускают H_2S. Выделяющийся газ пропускают через промывную склянку с суспензией красного фосфора в воде для поглощения унесенного брома.

Газ совершенно не содержит H_2S и получается достаточно чистым даже при быстром пропускании сероводорода.

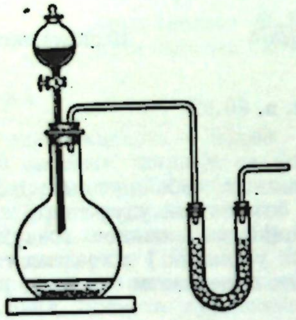


Рис. 28. Прибор для получения бромистого водорода из фосфора, брома и воды.

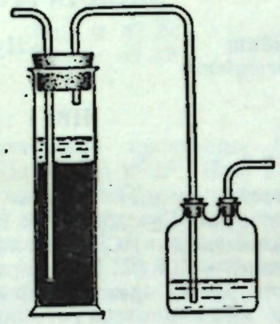


Рис. 29. Прибор для получения HBr из брома и сероводорода.

Приготовление бромистоводородной кислоты

1. Полученный любым из предыдущих способов газообразный HBr пропускают в колбу с 200 мл воды, помещенную в охлаждающую смесь. Газоотводную трубку не следует погружать в воду, так как вследствие чрезвычайно большой растворимости HBr в воде последнюю может перебросить в реактор для получения газа. Можно также вести поглощение в охлаждаемой склянке Тищенко.

2. Препарат квалификации ч. д. а. можно получить по методике, основанной на восстановлении брома сернистым ангидридом:

$$Br_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HBr + H_2SO_4$$

В смесь 200 мл воды, 500 мл брома и 650 г толченого льда пропускают (*под тягой*) струю SO_2 с максимальной скоростью, при которой газ полностью поглощается, при этом реакционный сосуд охлаждают льдом. После того как бурая окраска паров брома исчезнет, SO_2 пропускают еще 3—5 мин. Затем реакционную жидкость переносят в делительную воронку и отделяют небольшой нижний слой, содержащий органические примеси. Оставшийся раствор фильтруют через стеклянную вату. К фильтрату для связывания избытка SO_2 добавляют небольшими порциями бром (2—8 мл), пока иодокрахмальная бумажка не начнет синеть в парах жидкости *. В полученный раствор (около 900 мл) постепенно приливают 600 мл воды и жидкость перегоняют, собирая следующие фракции:

---

* Перед пробой иодокрахмальной бумажкой необходимо раствор выдержать 5—10 мин.

1) до 115 °C — главным образом вода с небольшим содержанием HBr и HCl, а также органические примеси, около 500 мл. Эту фракцию отбрасывают;

2) 115—122 °C — разб. HBr, около 60 мл;

3) 122—126 °C — основная фракция, состоящая из 44—45%-ной бромистоводородной кислоты, около 700 мл.

В последнюю фракцию вносят 20 г $BaCO_3$ или 20 г сухого $Ba(OH)_2$ для осаждения SO_4^{2-}, оставляют на 10—12 ч, после чего раствор сливают с осадка $BaSO_4$ и перегоняют из колбы с высокоэффективным дефлегматором. Желательно, чтобы все узлы прибора для перегонки были соединены с помощью шлифов; в крайнем случае можно пользоваться корковыми (но не резиновыми) пробками. Собирают фракцию, отгоняющуюся при 122—126 °C *.

Выход ~500 мл бромистоводородной кислоты плотностью 1,47—1,49 г/см³.

3. В продажной HBr даже квалификации ч. д. а. часто содержатся органические примеси (вероятно, типа нафтеновых кислот) **, неотделяющиеся при перегонке. Существует несложный способ получения особо чистой HBr, свободной от органических примесей ***.

К очищаемой бромистоводородной кислоте добавляют хлороформ в отношении 10 : 3, смесь встряхивают 20—25 мин, отделяют водную фазу и перегоняют ее. При 62 °C отгоняется небольшое количество хлороформа, затем при 125—126 °C отгоняется HBr. Кубовый остаток составляет около 10% от исходного объема жидкости.

Полученная кислота имеет плотность 1,473 г/см³. Содержание примесей (Fe, Cu, Pb, Zn, Ag, Mg, Al, Ti, Mn, Sb) составляет $3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-7}$%.

КИСЛОТА БРОМНОВАТАЯ

Acidum bromicum	Bromic acid	Bromsäure

$HBrO_3$ Мол. в. 128,91

Свойства

Бромноватая кислота известна только в растворах. Раствор $HBrO_3$ — бесцветная, очень кислая жидкость, почти без запаха. При упаривании (даже в вакууме) раствор может быть сконцентрирован только до 50,6%-ного содержания $HBrO_3$, затем наступает мгновенное разложение.

$HBrO_3$ сильный окислитель, переводящий, например, серу в H_2SO_4. При стоянии на воздухе реактив разлагается, особенно быстро при нагревании.

Приготовление

Сначала готовят бромноватокислый барий, затем разлагают его серной кислотой:

$$2KBrO_3 + Ba(CH_3COO)_2 = Ba(BrO_3)_2\downarrow + 2CH_3COOK$$

$$Ba(BrO_3)_2 + H_2SO_4 = 2HBrO_3 + BaSO_4\downarrow$$

Для приготовления $Ba(BrO_3)_2$ сливают кипящие растворы 105 г $KBrO_3$ (ч.) в 350 мл воды и 80 г уксуснокислого бария $Ba(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (ч.)

---

* По последним данным содержание HBr в дистиллате мало зависит от колебаний атмосферного давления. Так, в интервале 739—762,5 мм рт. ст. дистиллат содержит 47,8% HBr.

** Такие примеси поглощают свет в области 285 нм и потому HBr, содержащая эти примеси, непригодна для работ, связанных со спектрофотометрией.

*** Серебрянникова Г. М., Сизикова Л. А., Степин Б. Д. Труды ИРЕА. 1966, т. 28, с 217.

в 1 л воды и хорошо перемешивают. После отстаивания осадок $Ba(BrO_3)_2$ отсасывают на воронке Бюхнера и промывают водой (3—4 л) до удаления уксуснокислого калия (проба препарата при прокаливании не должна обугливаться).

В фарфоровый стакан, снабженный механической стеклянной мешалкой, помещают смесь 240 мл воды и 25 мл H_2SO_4 (ч. д. а., пл. 1,84). Приводят в действие мешалку и вносят через каждые 10 мин небольшими порциями $Ba(BrO_3)_2$ (всего 100 г). После введения $Ba(BrO_3)_2$ реакционную смесь нагревают на водяной бане до 35—45 °С и при этой температуре смесь перемешивают еще 3 ч. Выпавший осадок $BaSO_4$ отсасывают через воронку с пористой стеклянной пластинкой и в фильтрат приливают при перемешивании и подогревании до 35—45 °С раствор 16 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (ч. д. а.) в 100 мл воды. Раствор добавляют небольшими порциями, стараясь уловить момент, когда вместо осадка BaSO, начнут выпадать игольчатые кристаллы $Ba(BrO_3)_2$.

Полученную смесь охлаждают до 0 °С, жидкость (400—350 мл) сливают и упаривают в вакууме до объема 120—150 мл на водяной бане, нагреваемой не выше 80 °С. Концентрированный раствор охлаждают до 0 °С, осадок отсасывают через пористый стеклянный фильтр и разбавляют до объема 360—380 мл, что соответствует 12—14%-ному содержанию $HBrO_3$. Раствор немедленно переносят в ампулы и их запаивают.

Выход ~50 г (~78%) препарата реактивной чистоты (считая на безводную $HBrO_3$).

КИСЛОТА ВОЛЬФРАМОВАЯ

Acidum wolframicum	Tungstic acid	Wolframsäure

H_2WO_4 Мол. в. 249,86

Свойства

Осажденная из горячих растворов кислота представляет собой желтый порошок, пл. 5,5 г/см³. При осаждении из холодных растворов выделяется белая вольфрамовая кислота. Окраску препарата объясняют различным содержанием воды: желтой кислоте приписывают * формулу $H_2WO_4 \cdot 0,155\ H_2O$, белой — $H_2WO_4 \cdot 0,186\ H_2O$. При 100 °С теряет половину воды, при прокаливании полностью обезвоживается, переходя в вольфрамовый ангидрид WO_3.

Вольфрамовая кислота очень мало растворима в воде, почти нерастворима в серной, разбавленных соляной, бромистоводородной и иодистоводородной кислотах. Несколько растворима в концентрированной соляной кислоте, довольно хорошо растворима во фтористоводородной кислоте и спиртовом растворе хлористого водорода.

Приготовление

Вольфрамовую кислоту получают осаждением соляной кислотой из раствора вольфрамовокислого натрия:

$$Na_2WO_4 + 2HCl = H_2WO_4 + 2NaCl$$

Раствор 100 г Na_2WO_4 (ч.) в 250 мл кипящей воды вливают тонкой струей в горячую смесь 175 мл HCl (ч., пл. 1,19) и 3,5 мл HNO_3 (ч., пл. 1,40), энергично перемешивая и непрерывно подогревая реакционный раствор. Через 20 мин всю смесь вливают при перемешивании в 1400 мл горячей воды. Выпадающий осадок H_2WO_4 промывают водой декантацией, отфильтровывают и сушат при 80 °С.

* РЖХ, 1960, № 14, 36465.

КИСЛОТА ЗОЛОТОХЛОРИСТОВОДОРОДНАЯ

Aurum chloratum acidum	Chlorauric acid	Goldchlorwasserstoffsäure, Auricchlorwasserstoff

$HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ Мол. в. 411,85

Свойства

Оранжево-желтые чрезвычайно гигроскопичные кристаллы, пл. 2,44 г/см³. Т. пл. 196 °С. Реактив хорошо растворим в воде и этиловом спирте.

Приготовление

Растворяют (*под тягой*) 9,6 г чистого листового золота («банковское») в смеси 32 мл соляной кислоты (х. ч., пл. 1,19), 6,5 мл HNO_3 (х. ч., пл. 1,40) и 32 мл воды. Раствор упаривают до консистенции сиропа, добавляют 2—3 капли соляной кислоты и снова упаривают. Добавление кислоты и упаривание повторяют 3—4 раза; при последнем упаривании через жидкость пропускают медленную струю хлора. Оставшуюся смесь охлаждают при непрерывном перемешивании. Полученный порошок $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ сушат в эксикаторе над конц. H_2SO_4.

Выход 19 г (100%) препарата реактивной чистоты.

КИСЛОТА ИОДИСТОВОДОРОДНАЯ

Acidum hydrojodicum	Hydroiodic acid	Jodwasserstoffsäure

HI Мол. в. 127,91

Свойства

Иодистоводородная кислота представляет собой водный раствор иодистого водорода. Газообразный HI — бесцветный удушливый газ. Пл. (по воздуху) 4,4776. При нормальных условиях 1 л газа весит 5,7891 г. Легко сгущается в жидкость. Т. пл. —50,8, т. кип. —35,38 °С. В воде растворяется чрезвычайно хорошо с выделением значительного количества тепла. Насыщенный при 0 °С раствор содержит 90% HI.

Водный раствор (иодистоводородная кислота) — бесцветная жидкость острого и сильнокислого вкуса. На воздухе постепенно окисляется до свободного иода, окрашиваясь в бурый цвет. При нагревании до 40 °С (энергичнее при 55 °С) из раствора выделяется HI; остается кипящий при 127 °С гидрат (пл. 1,7 г/см³), содержащий около 57% HI. Иодистоводородная кислота относится к числу очень сильных кислот.

Приготовление

1. Концентрированный раствор HI можно получить при взаимодействии красного фосфора, иода и воды *:

$$2P + 5I_2 + 8H_2O = 2H_3PO_4 + 10HI$$

В реторту с тубусом (или колбу Вюрца) из термостойкого стекла вносят 100 г иода и 10 мл воды. Горло реторты (или отводную трубку колбы Вюрца) соединяют последовательно с трубкой, заполненной стеклянной ватой; промывалкой с небольшим количеством воды и, наконец, с сосудом, содержащим 50—60 мл воды для поглощения HI. Последний сосуд следует хорошо охлаждать холодной водой.

* Раппопорт Ф. М., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения чистых газов. М., Госхимиздат, 1963. 419 с. См. с. 148.

В фарфоровой ступке тщательно растирают 5 г красного фосфора с 10 мл воды и полученную суспензию переносят в капельную воронку, укрепленную в тубусе реторты (или в горле колбы Вюрца) *. Осторожно подают из капельной воронки *одну каплю* суспензии фосфора и ожидают наступления энергичной реакции. Только тогда постепенно, по капле, добавляют суспензию фосфора (*быстрое прибавление фосфора может привести к взрыву!*). Когда выделение иодистого водорода замедлится, реакционный сосуд можно слегка подогреть.

Выход ~70 г (~70% по иоду).

2. Для получения газообразного HI действуют сильными водоотнимающими реагентами на концентрированный раствор HI (полученный, например, по п. 1).

В колбу Вюрца из термостойкого стекла вносят фосфорный ангидрид P_2O_5 и, охлаждая колбу холодной водой, приливают из капельной воронки (*по каплям!*) раствор HI. Выделяется равномерный ток иодистого водорода.

3. Иодистоводородную кислоту можно получить, восстанавливая иод сероводородом:

$$I_2 + H_2S = S\downarrow + 2HI$$

В фарфоровый стакан емкостью 2 л загружают 50 г иода и 900 мл воды и пропускают (*под тягой*) струю чистого H_2S, свободного от HCl, часто перемешивая реакционную смесь. Когда весь иод перейдет в раствор, вносят новую порцию иода (50 г) и продолжают пропускать H_2S. Операцию повторяют до тех пор, пока не будет введено 510 г иода. Изредка из жидкости необходимо извлекать стеклянной палочкой комки серы, образующейся в результате реакции. Когда последняя порция иода прореагирует и окраска жидкости станет слабо-желтой, процесс прекращают, осадок серы отсасывают на воронке Бюхнера. Получают около 1,7 л раствора пл. 1,37, что соответствует 38%-ному содержанию HI.

Этот раствор нагревают до 80—85 °С и в течение 1—1,5 ч продувают через него CO_2 для удаления избытка H_2S. Затем жидкость перегоняют. Перегонку следует вести в приборе на шлифах. Сначала собирают фракцию, кипящую до 120 °С (около 440 мл, это разбавленный раствор HI). К остатку добавляют 2 г красного фосфора, перемешивают до исчезновения бурой окраски свободного иода, отфильтровывают фосфор ** и жидкость перегоняют из колбы с дефлегматором, собирая фракцию, кипящую при 125—127 °С. Получается около 500 мл (840 г) 56%-ной иодистоводородной кислоты. Такая кислота легко разлагается, поэтому рекомендуется добавить к ней 160 мл воды. При этом получается 1 кг 47%-ной иодистоводородной кислоты (пл. 1,51). Выход 90%.

4. Для удаления свободного иода из продажной потемневшей 45%-ной иодистоводородной кислоты можно провести экстрагирование иода раствором три-*н*-бутилфосфата в хлороформе или бензоле. Однократная экстракция обеспечивает практически полное удаление иода ***.

КИСЛОТА ИОДНАЯ

Acidum perjodicum	Periodic acid	Perjodsäure Überjodsäure

$HIO_4 \cdot 2H_2O$ или H_5IO_6 Мол. в. 227,94

Свойства

Бесцветные кристаллы в форме призм, плавящиеся при 122 °С и разлагающиеся выше этой температуры. Иодная кислота сильно гигроскопична

* Желательно все части аппаратуры соединять с помощью шлифов.

** При перегонке жидкости вместе с оставшимся фосфором *возможен сильный взрыв*. Поэтому для связывания свободного иода вместо фосфора лучше прибавить несколько миллилитров фосфорноватистой кислоты H_3PO_2.

*** Tuck D. G., Walters R. M., Hoodhouse E. J. Chem. a. Jnd., 1963, v. 32, p. 1352; РЖХ, 1964, 14В20.

и хорошо растворима в воде; раствор желтеет на воздухе и сильно пахнет озоном. Растворима в этиловом спирте, мало растворима в диэтиловом эфире. Константа диссоциации 2,3 · 10^{-2} при 25 °С. Образует кислые и средние соли.

Безводная иодная кислота HIO_4 не получена.

Приготовление

1. Иодную кислоту можно получить по методике, основанной на следующих реакциях:

$$I_2 + 7Cl_2 + 18NaOH = 2Na_2H_3IO_6 + 14NaCl + 6H_2O$$

$$Na_2H_3IO_6 + 3AgNO_3 = Ag_3IO_5 + 2NaNO_3 + HNO_3 + H_2O$$

$$4Ag_3IO_5 + 6Cl_2 + 10H_2O = 4H_5IO_6 + 12AgCl\downarrow + 3O_2\uparrow$$

Растворяют 12,7 г иода в 600 г 10%-ного раствора NaOH (ч.). Полученный раствор нагревают горелкой до кипения и пропускают через него (*под тягой*) сильную струю хлора. Если при кипении раствора начинаются толчки (вследствие выпадения осадка), нагревание прекращают. Хлор пропускают до тех пор, пока не перестанет выпадать белый осадок $Na_2H_3IO_6$. Осадок промывают холодной водой и сушат в сушильном шкафу при 90—100 °С. Получается около 22 г (80%) натриевой соли иодной кислоты.

Соль размешивают со 100 мл воды, прибавляют концентрированный раствор 51 г $AgNO_3$ (ч.) и нагревают. Смесь фильтруют горячей, промывая осадок Ag_3IO_5 водой. Серебряную соль еще во влажном состоянии размешивают с небольшим количеством воды и пропускают при перемешивании хлор, пока осадок не станет почти белым. Образовавшийся AgCl отфильтровывают. Фильтрат упаривают на водяной бане до начала кристаллизации и помещают в эксикатор над конц. H_2SO_4. Выпавшие кристаллы H_5IO_6 отсасывают на воронке Бюхнера и, не промывая, снова переносят в эксикатор для сушки.

2. Более простая методика получения H_5IO_6 заключается в пропускании горячего 6%-ного водного раствора KIO_4 через колонку, заполненную катионитом КУ-2 в Н-форме. Полученный раствор H_5IO_6 упаривают и кристаллизуют, как указано в п. 1.

КИСЛОТА ИОДНОВАТАЯ

Acidum jodicum	Iodic acid	Jodsäure Trioxyjodsäure

HIO_3 Мол. в. 175,91

Свойства

Белый блестящий порошок, состоящий из мелких ромбических кристаллов, кислого вяжущего вкуса. Пл. 4,629 г/см³. При нагревании до 110 °С переходит в гидрат $3I_2O_5 \cdot H_2O$ (трииодноватая кислота); полный переход в I_2O_5 происходит при 200—220 °С. Трииодноватая кислота $3I_2O_5 \cdot H_2O$ или HI_3O_8, (пл. 5,054 г/см³) устойчива до 196 °С. Она образуется также при кипячении насыщенного водного раствора HIO_3.

Иодноватая кислота очень хорошо растворима в воде (70,3% при 0 °С), растворима в H_2SO_4; нерастворима в CH_3COOH, этиловом спирте, диэтиловом эфире, хлороформе, сероуглероде. В водных растворах кислота ассоциирована и находится в виде $(HIO_3)_2$ и $(HIO_3)_3$; степень ассоциации падает с разбавлением. HIO_3 является сильной кислотой, ее константа диссоциации 0,17 при 25 °С.

Приготовление

1. Иодноватую кислоту можно получить при окислении иода азотной кислотой:

$$I_2 + 10HNO_3 = 2HIO_3 + 10NO_2\uparrow + 4H_2O$$

В реторте (или колбе Вюрца) из термостойкого стекла, соединенной с приемником, 30 г иода обливают (*под тягой*) 105 мл 98—99%-ной HNO_3 (ч., пл. 1,54) и при взбалтывании слегка нагревают. Выделяющиеся окислы азота удаляют, продувая через реакционный сосуд сильную струю воздуха; струю воздуха подают в стеклянную трубку, конец которой, обмотанный асбестовым шнуром, должен плотно закрывать тубус реторты. Часть азотной кислоты отгоняется и увлекает с собой иод, поэтому время от времени прекращают нагревание, дистиллат переливают обратно в реакционный сосуд и нагревают снова. По окончании реакции в реторте остается белый осадок. Его растворяют в небольшом количестве воды и упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане до образования значительного количества кристаллов и охлаждают. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в эксикаторе над конц. H_2SO_4.

Выход почти 100%. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

2. Иодноватую кислоту квалификации х. ч. можно получить по методике, основанной на выделении бариевой соли с последующим разложением ее серной кислотой:

$$2KIO_3 + BaCl_2 = Ba(IO_3)_2\downarrow + 2KCl$$

$$Ba(IO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HIO_3$$

В горячий раствор 100 г KIO_3 (ч. д. а.) в 460 мл воды приливают при перемешивании горячий раствор 75 г $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (ч.) в 160 мл воды. По охлаждении выпавший осадок $Ba(IO_3)_2 \cdot 2H_2O$ отфильтровывают и промывают его теплой водой до полного отсутствия Cl^- в промывных водах (проба с $AgNO_3$).

Пасту иодноватокислого бария помещают в толстостенную стеклянную банку емкостью 1 л, добавляют раствор 25,5 мл H_2SO_4 (х. ч., пл. 1,84) в 250 мл воды и суспензию перемешивают механической мешалкой в течение нескольких часов. Затем смесь фильтруют, промывая осадок $BaSO_4$ горячей водой, фильтрат вместе с промывными водами (500—600 мл) упаривают до объема 250—300 мл, снова фильтруют и упаривают до появления кристаллов. После этого прекращают нагревание и для ускорения кристаллизации растирают кристаллы на дне чашки. После охлаждения добавляют 60—70 мл ледяной CH_3COOH, и смесь еще раз растирают. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают их 2—3 раза ледяной CH_3COOH (по 10—15 мл) и 2 раза диэтиловым эфиром (по 15—20 мл).

Препарат растворяют в 150 мл воды и снова упаривают до появления кристаллов. Последние растворяют в небольшом количестве горячей воды и к раствору приливают 80 мл ледяной CH_3COOH. При этом HIO_3 выделяется в виде густого теста, которое после растирания в течение 30 мин превращается в белую кристаллическую массу. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 2—3 раза ледяной CH_3COOH, 2 раза диэтиловым эфиром и сушат в эксикаторе сначала над конц. H_2SO_4 до исчезновения запаха эфира, затем над KOH до исчезновения запаха CH_3COOH.

Выход 75—78 г (91—95%).

КИСЛОТА КРЕМНЕВАЯ

Acidum silicicum	Silicic acid	Kieselsäure

H_2SiO_3 Мол. в. 78,10

Свойства

Желатинообразная масса, мало растворимая в воде. При выпаривании в вакууме золя кислоты остается блестящая прозрачная стекловидная масса, переменного состава, которой условно приписывается формула H_2SiO_3.

В водных растворах ведет себя как очень слабая кислота (константы диссоциации $K_1 = 1,3 \cdot 10^{-10}$, $K_2 = 1,6 \cdot 10^{-12}$ при 25 °C), образуя различные ионы, главным образом $H_3SiO_4^-$ и $H_2Si_2O_5^{2-}$.

В качестве сорбента обычно применяют особо приготовленный препарат кремневой кислоты, называемый **силикагелем**.

Активный силикагель представляет собой твердую зернистую стеклообразную массу, пл. 2,0—2,5 г/см³. Силикагель, полученный из чистых продуктов, бесцветный и прозрачный. При продолжительном хранении переходит в кристаллическую форму и в значительной мере теряет адсорбционную способность. Силикагель является хорошим адсорбентом для летучих органических растворителей и водяных паров. Влажный воздух, пропущенный через трубку с силикагелем, содержит только 0,03 мг/л H_2O; силикагель более энергичный осушитель, чем например, NaOH или $CaCl_2$.

Приготовление кремневой кислоты

1. Препарат можно получить при действии кислоты на раствор жидкого стекла Na_2SiO_3:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl$$

Разбавляют водой 100 г продажного жидкого стекла до плотности 1,1 (приблизительно в 4 раза) и фильтруют. К фильтрату добавляют соляную кислоту (ч. д. а., пл. 1,02) до кислой реакции на лакмус (около 240 мл). Образующийся желатинообразный гель отфильтровывают через полотно, промывают 3—4 раза дистиллированной водой (по 200 мл), отсасывают на воронке Бюхнера и, разложив массу тонким слоем, сушат при 60—80 °C до тех пор, пока она не станет рассыпаться, как песок.

Высушенный продукт переносят в банку, заливают конц. HCl и перемешивают 30 мин. Затем приливают 200 мл горячей воды, снова перемешивают и отсасывают на воронке Бюхнера. Наконец, промывают продукт 8—10 раз горячей дистиллированной водой до полного удаления Cl^- (проба с $AgNO_3$) и сушат при 80 °C.

Выход ~20 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Содержание щелочей в препарате составляет 0,04—0,06%.

2. Препарат высшей чистоты («для люминофоров») готовят по методике, основанной на следующих реакциях:

$$Na_2SiO_3 + CO_2 + 2H_2O = H_4SiO_4\downarrow + Na_2CO_3$$

$$H_4SiO_4 = H_2SiO_3 + H_2O\uparrow$$

К 250 мл жидкого стекла (пл. 1,5) приливают 650 мл воды, дают смеси отстояться и фильтруют. Фильтрат размешивают 1 ч с 1 г активного угля, затем уголь отсасывают на воронке Бюхнера и в прозрачный раствор пропускают в течение 6—8 ч при механическом перемешивании сильный ток CO_2. Затем добавляют 300 мл горячей воды, пропускают CO_2 еще 15—20 мин и проверяют полноту осаждения (при действии CO_2 на отфильтрованную пробу раствора не должно появляться помутнения). Полученный гель кремневой кислоты отсасывают через полотно, промывают 300 мл кипящей воды и отжимают.

Гель переносят в банку, добавляют 200 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,40). и оставляют на ночь. На следующий день осадок отсасывают через полотно, переносят в банку, приливают раствор 9 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,40) в 300 мл воды, кипятят 20 мин и снова отсасывают. Такую промывку повторяют еще 2 раза. Затем осадок отсасывают и промывают горячей водой до удаления NO_3^- (проба с дифениламином). Гель рассыпают тонким слоем и сушат при 60—80 °С до постоянной массы.

Выход 150 г.

Совершенно свободная от щелочных металлов кремневая кислота может быть получена, если после отмывки осадок дополнительно очистить электродиализом.

Приготовление активного силикагеля

Смешивают * в равных объемах жидкое стекло (пл. 1,15) и HCl (пл. 1,165), в течение 10—15 мин наступает коагуляция смеси. Гель оставляют на сутки, затем разрезают на крупные куски и промывают декантацией водой до удаления Cl^- (проба с $AgNO_3$). При промывании следует избегать энергичного перемешивания смеси, так как желательно, чтобы зерна геля имели размер 4—6 мм.

Промытый гель помещают тонким слоем на стекло и сушат при частом перемешивании 18—30 ч при 40—50 °С и еще 10—12 ч при 50—100 °С. Затем препарат разделяют с помощью сит на фракции различной крупности и для активирования сушат при 120—130 °С 4—5 ч и прокаливают 2 ч при 300—320 °С.

Полезно перед окончательным высушиванием геля пропитать его 5%-ным раствором $CoCl_2$. Такой гель после сушки будет иметь голубой цвет (окраска безводного $CoCl_2$). Переход голубой окраски силикагеля при его использовании в розовую (цвет гидратированного $CoCl_2$) укажет на необходимость повторной сушки препарата.

КИСЛОТА КРЕМНЕВОЛЬФРАМОВАЯ

Acidum silicicum wolframicum	Silicotungstic acid	Kieselwolframsäure

$H_8[Si(W_2O_7)_6] \cdot nH_2O$ Мол. в. безводной кислоты 2914,32

Свойства

Желтые кристаллы триклинной системы. Около 100 °С реактив частично плавится в кристаллизационной воде, при 200 °С теряет почти всю воду (кроме двух молекул), образуя тонкий порошок, хорошо растворимый в воде с выделением тепла. При 600—650 °С разлагается. Кислота очень хорошо растворима в воде (около 70% при 0 °С, 80—85% при 60 °С — в пересчете на безводную кислоту **) и диэтиловом эфире.

Приготовление

Кремневольфрамовую кислоту можно получить взаимодействием натриевых солей кремневой и вольфрамовой кислот в кислой среде ***.

$$Na_2SiO_3 + 12Na_2WO_4 + 26HCl = H_8[Si(W_2O_7)_6] + 26NaCl + 9H_2O$$

* О получении силикагеля особой чистоты гидролизом этилового эфира кремневой кислоты или хлористого кремния см. Оглоблина И. П. и др. Труды ИРЕА. 1967, т. 30, с. 498.

** Никитина Е. А., Соколова О. Н. ЖНХ, 1957, т. 2, № 9, с. 2231.

*** Никитина Е. А., Кокурина А. С. ЖОХ, 1949, т. 19, с. 967.

В раствор 800 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в 1600 мл воды приливают раствор кремнекислого натрия (пл. 1,38), содержащий 23 г Na_2SiO_3. Смесь нагревают до кипения и добавляют к ней по каплям из делительной воронки 500 мл соляной кислоты (ч., пл. 1,19). Первые порции кислоты вызывают образование осадка H_2WO_4, растворяющегося при дальнейшем нагревании. Когда будет добавлено 150—200 мл HCl, одновременно с H_2WO_4 начинает выделяться и кремневая кислота. После введения 250 мл HCl количество выпадающего осадка кремневой и вольфрамовой кислот начинает заметно уменьшаться вследствие комплексообразования. Когда будет израсходовано 440—450 мл HCl, реакция заканчивается, раствор становится прозрачным, осадок при дальнейшем добавлении HCl уже не образуется, но некоторое количество кремневой кислоты (избыток) остается в виде осадка до конца.

Жидкость фильтруют горячей. После охлаждения добавляют диэтиловый эфир и 300 мл соляной кислоты (ч., пл. 1,19). Смесь переносят в делительную воронку и взбалтывают. Образуется три слоя: верхний — избыточный эфир *, средний — водный раствор, нижний — эфират кремневольфрамовой кислоты. Слабо-желтоватый маслянистый слой эфирата отделяют и либо отгоняют эфир на водяной бане (*огнеопасно!*), либо, что лучше, дают эфиру испариться при комнатной температуре (*под тягой, в защищенном от огня месте*). Выделившиеся кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

КИСЛОТА КРЕМНЕМОЛИБДЕНОВАЯ

Acidum silicomolybdaenicum	Silicomolybdic acid	Kieselmolybdänsäure

$H_8[Si(Mo_2O_7)_6] \cdot nH_2O$ Мол. в. безводной кислоты 1859,40

Свойства

Золотистые кристаллы триклинной системы, хорошо растворимые в воде (66,8% при 23 °С, 79% при 60 °С). Препарат устойчив по отношению к неорганическим кислотам, щелочами же разлагается на кремневую и молибденовую кислоты. При действии аммиака происходит разложение и восстановление Mo^{VI}. При хранении препарат частично разлагается с образованием молибденовой кислоты; при 70 °С разлагается полностью.

Приготовление

Сначала готовят натриевую соль кремнемолибденовой кислоты взаимодействием кремнекислого натрия и молибденового ангидрида, затем разлагают ее серной кислотой:

$$Na_2SiO_3 + 12MoO_3 + 3H_2O = Na_2H_6[Si(Mo_2O_7)_6]$$

$$Na_2H_6[Si(Mo_2O_7)_6] + H_2SO_4 = H_8[Si(Mo_2O_7)_6] + Na_2SO_4$$

В раствор 8,3 г $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (ч.) в 450 мл выды вносят 50 г MoO_3 (ч.) и кипятят 5 ч в колбе из молибденового стекла, пополняя испаряющуюся воду.

После охлаждения раствор фильтруют и к фильтрату, обычно окрашенному в сине-зеленый цвет соединениями пятивалентного молибдена, добавляют 2—3 капли брома до появления золотисто-желтой окраски и кипятят до удаления избытка брома. Затем охлаждают и добавляют 200 мл 2%-ной H_2SO_4 (ч.) и 200 мл диэтилового эфира (предварительно промытого водой, высушенного и перегнанного). В полученный раствор постепенно приливают

* Если верхний слой не образуется, то добавляют еще эфира и взбалтывают.

200 мл H_2SO_4 (ч., пл. 1,5) — сначала 4 порции по 25 мл, затем 10 порций по 10 мл. После введения каждой порции кислоты раствор сильно взбалтывают и дают отстояться. Постепенно начинается расслоение жидкости на 3 слоя: верхний — избыточный эфир, средний — водный раствор Na_2SO_4 и H_2SO_4 и нижний — эфират кремнемолибденовой кислоты. Нижний слой отделяют, переносят в колбу Вюрца и отгоняют эфир на водяной бане при 60 °С (*огнеопасно!*). Затем повышают температуру до 70 °С и выдерживают 30 мин. Полученный темно-синий раствор переливают в фарфоровую чашку, добавляют по каплям (*осторожно!*) 0,5—1 мл HNO_3 (ч. д.а.), при этом раствор бурно вспенивается и приобретает золотисто-желтую окраску. Раствор охлаждают, выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в эксикаторе над конц. H_2SO_4.

Выход 25—30 г (~50% по MoO_3).

КИСЛОТА КРЕМНЕФТОРИСТОВОДОРОДНАЯ

Acidum hydrosiliciofluoricum	Fluorsilicic acid, Silicofluoric acid, Hygrofluorsilicic acid	Fluorkieselwasserstoffsäure

$H_2[SiF_6]$ Мол. в. 144,08

Свойства

Безводная кислота неизвестна. Водные растворы бесцветны и имеют сильнокислую реакцию. Разбавленные растворы можно хранить в стеклянных сосудах; желательно все же их изнутри парафинировать.

При упаривании растворов после достижения концентрации 13,3% $H_2[SiF_6]$ растворы теряют больше SiF_4, чем HF, и обогащаются последним. Охлаждением концентрированных растворов $H_2[SiF_6]$ могут быть получены неустойчивые кристаллогидраты, например $H_2[SiF_6] \cdot 2H_2O$ с т. пл. 19 °С.

Приготовление

Раствор $H_2[SiF_6]$ можно получить, действуя фтористоводородной кислотой на кремневую кислоту или двуокись кремния:

$$SiO_2 + 6HF = H_2[SiF_6] + 2H_2O$$

В эбонитовый или винипластовый сосуд емкостью 2 л загружают (*под тягой*) 1 кг 40%-ной фтористоводородной кислоты (ч.) и вносят небольшими порциями при перемешивании и температуре не выше 35 °С 300 г кремневой кислоты (ч.), содержащей 70% SiO_2 (что на 5% больше стехиометрического количества). Реакция заканчивается, когда кремневая кислота перестает растворяться. Раствор фильтруют через бумажный фильтр на платиновой или эбонитовой воронке. Фильтрат разбавляют до плотности 1,25—1,27 и сливают в парафинированные склянки.

Выход 1,5 кг (90% по SiO_2 или 78% по HF). Полученная кислота обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

КИСЛОТА МЕТАФОСФОРНАЯ

Acidum phosphoricum glaciale	Metaphosphoric acid	Phosphorsäure glasig Metaphosphorsäure

$(HPO_3)_n^*$ Мол. в. (79,98)

Свойства

Белая стекловидная масса, расплывающаяся во влажном воздухе. Пл. 2,2—2,5 г/см³. Очень хорошо растворима в воде, причем, присоединяя

*Вероятно, $(HPO_3)_6$ или $H_6(PO_3)_6$. В этой кислоте четыре иона водорода соответствуют сильной кислоте, а последние два — слабой.

воду, постепенно превращается в H_3PO_4 (быстрее при нагревании с HNO_3). При температуре красного каления возгоняется.

Приготовление

Метафосфорную кислоту получают обезвоживанием ортофосфорной кислоты при нагревании.

1. Концентрированный раствор H_3PO_4 нагревают до кипения в золотом или платиновом тигле (фарфор и серебро сильно разрушаются). При сильном кипении и разбрызгивании раствора часть воды испаряется. Затем кипение внезапно прекращается. Не твердеющий при охлаждении остаток представляет собой почти безводную H_3PO_4. При дальнейшем нагревании H_3PO_4 переходит в пирофосфорную кислоту $H_4P_2O_7$, в этот момент реактив начинает дымить. Остаток продолжают нагревать, выделяется еще вода и образуется метафосфорная кислота. Однако никаких внешних признаков, по которым можно было бы судить о полноте перехода, не имеется.

При дальнейшем нагревании препарата в большей степени улетучивается вода, чем P_2O_5, и продукт становится богаче фосфорным ангидридом, чем это требуется по формуле HPO_3. Поэтому, если желают получить кислоту, свободную от P_2O_5, необходимо время от времени проводить анализ прокаливаемой массы. Если же препарат используют в виде водного раствора, то избыток P_2O_5 не вредит, так как он с холодной водой образует HPO_3.

Изучение процесса дегидратации H_3PO_4 показало *, что полный переход ее в HPO_3 может быть достигнут при 300 °С и давлении паров воды 0,5 мм рт. ст.

2. «Ледяную» метафосфорную кислоту, представляющую собой сплав HPO_3 и $NaPO_3$, получают следующим образом.

Нагревают 88 г H_3PO_4 (ч., пл. 1,70) в платиновой чашке на открытой тигельной печи при 400 °С в течение 4—5 ч, периодически контролируя процесс обезвоживания взвешиванием (потеря в массе должна составить 23 г). В полученную HPO_3 добавляют 40 г $NaPO_3$ (приготовление см. в разд. «Натрий метафосфорнокислый»), нагревают 30 мин при 550—600 °С, перемешивают массу толстой платиновой проволокой и выливают в платиновую чашку, охлаждаемую водой (или в охлаждаемые трубки, если желают получить препарат в виде палочек). По охлаждении препарат дробят в ступке и помещают в банку с притертой пробкой.

Выход 100 г.

КИСЛОТА МОЛИБДЕНОВАЯ

Acidum molybdaenicum	Molybdic acid	Molybdänsäure

$H_2MoO_4 \cdot H_2O$ или H_4MoO_5 Мол. в. 179,97

Свойства

Кристаллическая молибденовая кислота — желтый порошок, пл. 3,124 г/см³. Реактив мало растворим в воде (0,13% при 18 °С). Конц. HNO_3 превращает молибденовую кислоту в ангидрид MoO_3.

Свежеприготовленная кислота хорошо растворима в холодной воде. После длительного хранения становится почти нерастворимой в холодной воде, однако хорошо растворяется при нагревании. Фильтровальная бумага, смоченная в концентрированном растворе препарата, быстро окрашивается на солнечном свету в ярко-синий цвет (восстановление Mo^{VI} до Mo^{V}).

Приготовление

1. Кристаллическую молибденовую кислоту готовят действием азотной кислоты на молибденовокислый аммоний:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 6HNO_3 + 11H_2O = 7[H_2MoO_4 \cdot H_2O] + 6NH_4NO_3$$

* Загвоздкин К. И., Рабинович Ю. М., Барилко Н. А. ЖПХ, 1940, т. 13, с. 29.

Раствор 300 г молибденовокислого аммония в 2 л воды вливают в 2 л HNO_3 (ч., пл. 1,16), добавляют 400 г NH_4NO_3, вносят «затравку» (кристаллик молибденовой кислоты) и оставляют раствор на несколько дней. Образующуюся желтую кристаллическую массу многократно промывают декантацией ледяной водой, отсасывают на воронке Бюхнера и выдерживают в эксикаторе над конц. H_2SO_4. Гидрат $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ переходит в безводную кислоту H_2MoO_4.

2. Растворимую молибденовую кислоту можно получить по методике, основанной на следующих реакциях:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 7BaCl_2 + 4H_2O = 7BaMoO_4\downarrow + 6NH_4Cl + 8HCl$$

$$BaMoO_4 + H_2SO_4 = H_2MoO_4 + BaSO_4\downarrow$$

В раствор молибденовокислого аммония приливают раствор $BaCl_2$ до полного осаждения. Выпавшую смесь бариевых солей промывают декантацией горячей водой и осадок сушат на водяной бане. Затем осадок размешивают с водой в жидкую кашицу, разлагают точно необходимым (для осаждения Ba^{2+}) количеством H_2SO_4, дают отстояться и фильтруют. Фильтрат должен быть бесцветен и не должен мутнеть ни от $BaCl_2$ (в присутствии соляной кислоты), ни от H_2SO_4.

Раствор упаривают до тех пор, пока он сначала окрасится в слабо-зеленоватый, затем в голубовато-зеленый цвет, после этого чашку с раствором переносят в эксикатор с конц. H_2SO_4. Получается растворимая молибденовая кислота в виде растрескивающейся аморфной голубоватой массы (вследствие частичного восстановления) *.

КИСЛОТА МОНОНАДСЕРНАЯ (КИСЛОТА КАРО)

—	Peroxymonosulfuric acid	Sulfomonopersäure Carosche Säure

H_2SO_5 Мол. в. 114,08

Свойства

Бесцветные кристаллы. Т. пл. 45 °C (с разл.). Водный раствор кислоты медленно гидролизуется:

$$H_2SO_5 + H_2O = H_2SO_4 + H_2O_2$$

Растворы в серной и фосфорной кислотах более устойчивы. Быстро разлагается при действии $Ba(OH)_2$. По сравнению с надсерной кислотой $H_2S_2O_8$ эта кислота более устойчива в кислых и менее прочна в нейтральных и щелочных растворах.

Приготовление

Раствор мононадсерной кислоты можно получить при взаимодействии персульфата калия с серной кислотой:

$$K_2S_2O_8 + H_2SO_4 + H_2O = H_2SO_5 + 2KHSO_4$$

Растирают 10 г $K_2S_2O_8$ (ч.) с 20 г H_2SO_4 (ч., пл. 1,84) и смесь оставляют на 1 ч. За это время прореагирует не все количество персульфата, однако смесь не следует оставлять более 1 ч, так как длительный контакт с конц. H_2SO_4 вызывает разложение реагента с выделением O_2 и O_3. Затем смесь выливают на лед (1—1,2 кг) и добавляют 2—3%-ный раствор $Ba(H_2PO_4)_2$ до прекращения выпадения осадка $BaSO_4$*. Раствор, содержащий некоторое количество осадка $BaSO_4$, отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой и через фильтрат продувают воздух для удаления примеси озона.

Получается разбавленный раствор мононадсерной кислоты, содержащий H_3PO_4, которая служит стабилизатором; раствор чрезвычайно устойчив и только через несколько месяцев выделяет следы $BaSO_4$.

* О приготовлении H_2MoO_4 ионообменным способом из молибдата аммония см. Изв. вузов. Химия и хим. технолог. г. Иваново, 1969, т. 12, № 8, с. 1005; Методы получения химических реактивов и препаратов. М., изд. ИРЕА. 1972, т. 24, с. 67.

* Раствор $Ba(H_2PO_4)_2$ готовят, прибавляя рассчитанное количество H_3PO_4 к горячей конц. баритовой воде.

КИСЛОТА МЫШЬЯКОВАЯ

Acidum arsenicicum	Arsenic acid	Arsensäure

$H_3AsO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$ Мол. в. 150,95

Свойства

Прозрачные кристаллы ромбической системы, расплывающиеся на воздухе. Пл. 2,0—2,5 г/см³. Т. пл. 35,5 °C. Реактив хорошо растворяется в воде с поглощением тепла.

При длительном нагревании при 100 °C получается безводная кислота H_3AsO_4. При 140—180 °C образуется пирокислота $H_4As_2O_7$, а при 200—206 °C — метамышьяковая кислота $HAsO_3$. Наконец, при 300 °C остается ангидрид As_2O_5.

H_3AsO_4 является довольно сильной кислотой. Ее константы диссоциации (при 18 °C): $K_1 = 6 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 1,05 \cdot 10^{-7}$; $K_3 = 2,95 \cdot 10^{-12}$. Раствор кислоты вызывает на коже пузыри, как от ожогов.

Приготовление

Мышьяковую кислоту можно получить окислением мышьяковистого ангидрида азотной кислотой:

$$As_2O_3 + 4HNO_3 + H_2O = 2H_3AsO_4 + 4NO_2\uparrow$$

В реторту с коленчатой трубкой и тубусом или в колбу Вюрца с пришлифованной капельной воронкой вносят 200 г As_2O_3 (ч.) в кусочках размером в горошину и при нагревании небольшими порциями приливают (*под тягой*) 200 мл HNO_3 (ч., пл. 1,38). Нагревание ведут до прекращения выделения окислов азота. Получившийся раствор сливают с непрореагировавшего As_2O_3 и, прибавив еще 100 мл HNO_3, выпаривают досуха. Охлажденный остаток растворяют при длительном нагревании с небольшим количеством воды и упаривают до сиропообразного состояния.

Полученный раствор оставляют в закрытом сосуде на холоду (ниже 15 °C), прибавив, если имеется, кристаллик мышьяковой кислоты («затравка»). При надлежащей концентрации раствора получаются красивые большие кристаллы гидрата $H_3AsO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$. Если концентрация сиропообразного раствора завышена, то кристаллизация происходит быстро и получаются мелкие кристаллы. В этом случае полученную массу отсасывают на воронке Бюхнера, кристаллы расплавляют при слабом нагревании и при медленном охлаждении получают также крупные кристаллы. Препарат сушат на пористой тарелке.

КИСЛОТА НИТРОЗИЛСЕРНАЯ

Acidum nitrosylsulfuricum	Nitrosylsulphuric acid	Nitrosylschwefelsäure Nitrosulfonsäure

HSO_3ONO Мол. в. 127,07

Свойства

Снежно-белая листовидная, пористая или зернистая кристаллическая масса. Т. пл. 73 °C (с разл.). Водой разлагается на H_2SO_4, HNO_3 и NO. В конц. H_2SO_4 растворяется без разложения.

Приготовление

1. Нитрозилсерная кислота получается при взаимодействии азотной кислоты с сернистым ангидридом:

$$HNO_3 + SO_2 = HSO_3ONO$$

Во взвешенную колбу помещают 60 г дымящей HNO_3 (пл. 1,52), охлаждают смесью льда и соли и медленно пропускают (*под тягой*) SO_2, лучше всего из баллона, до тех пор, пока привес колбы не составит 65 г и масса не затвердеет. Препарат отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой и переносят в банку с притертой пробкой.

Выход 40 г.

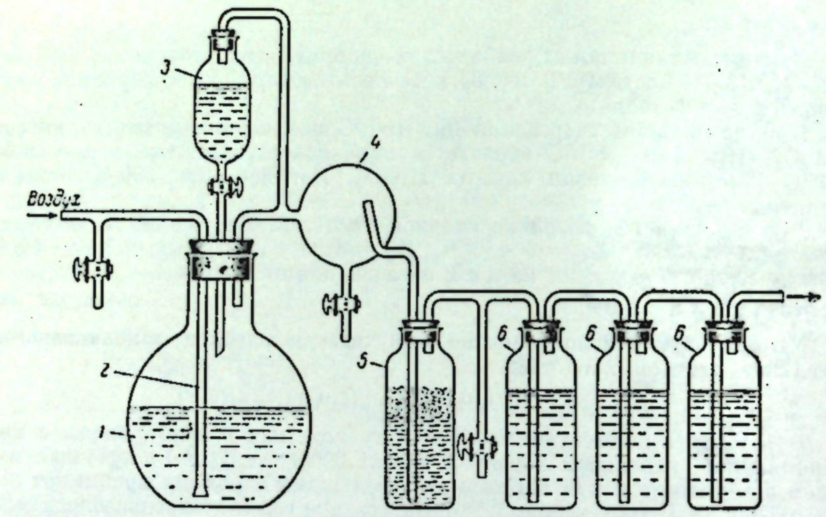


Рис. 30. Прибор для получения нитрозилсерной кислоты:
1 — колба; *2* — барботер; *3* — капельная воронка; *4* — ловушка; *5*, *6* — поглотительные склянки.

2. Значительные количества препарата можно получить из серной кислоты, окиси и двуокиси азота:

$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + NO\uparrow + NO_2\uparrow + H_2O$$

$$2H_2SO_4 + NO + NO_2 = 2HSO_3ONO + H_2O$$

Синтез удобно проводить в приборе, изображенном на рис. 30. В колбу *3* емкостью 3 л помещают насыщенный раствор $NaNO_2$, а в капельную воронку *1* наливают H_2SO_4 (техн., пл. 1,40—1,75). По каплям кислоту подают в колбу. Образующиеся окислы азота выдувают из раствора воздухом, при этом NO частично окисляется до NO_2. Воздух, очищенный от пыли и капель масла, пропускают в раствор с помощью барботера *2*.

Газовая смесь, выдуваемая из раствора, для освобождения от брызг жидкости проходит через ловушку *4* и склянку *5* со стеклянной и гигроскопичной ватой. Далее газовая смесь поступает в склянки *6* с 92—94%-ной H_2SO_4 (х. ч.), где образуется HSO_3ONO.

Кран на линии подачи служит для регулирования давления воздуха, а кран *8*, установленный между склянками *5* и *6*, предназначен для понижения давления в поглотительной системе при остановке процесса.

По мере выпадения кристаллов HSO_3ONO первую склянку *6* отключают, а в конец установки добавляют новую склянку со свежей H_2SO_4.

После отключения каждой склянки *6* в нее пропускают в течение нескольких минут SO_2 (для удаления примеси свободной HNO_3).

Полученные кристаллы отсасывают на воронке со стеклянной пористой пластинкой, промывают небольшим количеством H_2SO_4 (х. ч.) и переносят в банку с притертой пробкой.

Препарат содержит 26—27% N_2O_3 (вместо 29,9% теоретич.). Производительность установки составляет 2—2,5 кг кристаллической HSO_3ONO за 5—6 ч.

КИСЛОТА ОЛОВЯННАЯ

Acidum stannicum	Stannic acid	Zinnsäure, Stannihydroxid

α-кислота H_2SnO_3 — Мол. в. 168,70

β-кислота $(H_2SnO_3)_5$ или $H_{10}Sn_5O_{15}$ — Мол. в. 843,52

Свойства

α-Оловянная кислота — рыхлый аморфный порошок. Несколько растворим в воде, раствор окрашивает лакмусовую бумажку в красный цвет (константа диссоциации H_2SnO_3 $4 \cdot 10^{-10}$ при 25 °С). Растворим в соляной кислоте с образованием $SnCl_4$ и в растворах щелочей с образованием станнатов.

Препарат, высушенный на воздухе, имеет состав $SnO_2 \cdot 2H_2O$ или $Sn(OH)_4$; в вакууме образуется $SnO_2 \cdot H_2O$ или H_2SnO_3. Высушенный стекловидный гидрат не является однородным по составу, так как содержит переменные количества β-кислоты.

Высушенная на воздухе β-оловянная кислота представляет собой белые аморфные кусочки, легко растираемые в порошок. Содержание воды переменно. При температуре красного каления переходит в SnO_2. Практически не растворима в HCl и растворах щелочей.

Приготовление α-оловянной кислоты

Препарат можно получить при взаимодействии станната натрия с кислотой:

$$SnCl_4 + 6NaOH = Na_2SnO_3 + 4NaCl + 3H_2O$$

$$Na_2SnO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2SnO_3\downarrow$$

Прибавляют к $SnCl_4$ 10%-ный раствор NaOH (ч.) до растворения выпадающего вначале осадка. К образовавшемуся раствору станната натрия постепенно приливают 10%-ную HCl (ч.) до кислой реакции на конго красный. Выпавший осадок многократно промывают декантацией водой до полного отсутствия в промывных водах Cl^- (проба с $AgNO_3$), отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 20 °С. Полученный препарат содержит некоторое количество β-кислоты.

Приготовление β-оловянной кислоты

Препарат можно получить, обрабатывая олово крепкой азотной кислотой:

$$5Sn + 20HNO_3 = (H_2SnO_3)_5\downarrow + 20NO_2\uparrow + 5H_2O$$

В смесь 30 г HNO_3 (ч., пл. 1,40) и 30 мл воды вносят небольшими порциями 15 г гранулированного олова. Очередную порцию олова добавляют после того, как закончится бурный период реакции. В конце реакции рекомендуется смесь подогреть.

Белый осадок оловянной кислоты промывают декантацией водой до удаления HNO_3 (контролируют по бумажке конго), отсасывают на воронке Бюхнера, сушат при комнатной температуре и растирают в ступке. Выход 23 г (91%).

КИСЛОТА ПИРОСЕРНАЯ

Acidum pyrosulfuricum	Pyrosulphuric acid	Pyroschwefelsäure

$H_2S_2O_7$ Мол. в. 178,14

Свойства

Прозрачная бесцветная кристаллическая масса, дымящая на воздухе. Пл. 1,9 г/см³. Т. пл. 35 °C. При нагревании разлагается на SO_3 и H_2SO_4. Часто в качестве пиросерной кислоты применяют продажную дымящую серную кислоту (олеум), представляющую собой смесь переменных количеств $H_2S_2O_7$ и H_2SO_4.

Приготовление

Смешивают 100 мл H_2SO_4 (х. ч., пл. 1,84) с серным ангидридом, взятым в небольшом избытке:

$$H_2SO_4+SO_3=H_2S_2O_7$$

Смесь помещают в эксикатор над 90%—93%-ной H_2SO_4, при этом избыток SO_3 постепенно улетучивается и поглощается серной кислотой и пиросерная кислота закристаллизовывается.

КИСЛОТА ПИРОФОСФОРНАЯ

Acidum pyrophosphoricum	Pyrophosphoric acid	Pyrophosphorsäure

$H_4P_2O_7$* Мол. в. 177,97

Свойства

Бесцветная стекловидная масса. Т. пл. 61 °C. Хорошо растворима в воде (87,6% при 23 °C). Раствор на холоду довольно устойчив, при кипячении с HNO_3 очень быстро переходит в H_3PO_4.

Пирофосфорная кислота четырехосновна, ее константы диссоциации при 25 °C: $K_1 = 3 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 4{,}4 \cdot 10^{-3}$; $K_3 = 2{,}5 \cdot 10^{-7}$; $K_4 = 5{,}6 \times 10^{-10}$. Кислота образует соли только двух типов: $M_4P_2O_7$ и $M_2H_2P_2O_7$ (где M — одновалентный металл). Соли $H_4P_2O_7$ *ядовиты*. $H_4P_2O_7$ склонна к полимеризации, вплоть до образования $(H_4P_2O_7)_5$.

Приготовление

1. Препарат реактивной чистоты можно получить по методике, основанной на обезвоживании H_3PO_4 при нагревании:

$$2H_3PO_4=H_4P_2O_7+H_2O\uparrow$$

В платиновую чашку, установленную на фарфоровом треугольнике над открытой тигельной печью, наливают H_3PO_4 (ч., пл. 1,70) и нагревают 6—7 ч при 250 °C, пока в пробе кислоты, растворенной в воде и нейтрализованной NH_4OH_3 при добавлении $AgNO_3$ не будет выпадать чисто-белый осадок ($Ag_4P_2O_7$), а не желтоватый (примесь Ag_3PO_4).

---

* Есть указание, что $H_4P_2O_7$ существует в двух изомерных формах.

Можно также контролировать процесс обезвоживания, определяя содержание $H_4P_2O_7$ в препарате. Для этого точную навеску 0,2—0,3 г растворяют в 50 мл воды в колбе емкостью 150 мл, добавляют пять капель бромфенолсинего и титруют 0,1 н. раствором NaOH до перехода окраски раствора из желтой в голубую с фиолетовым оттенком. Затем добавляют 15 мл 1 н. раствора $ZnSO_4$, перемешивают и снова титруют 0,1 н. раствором NaOH до перехода желтой окраски в голубую с фиолетовым оттенком. По объему раствора NaOH, пошедшему на второе титрование, определяют содержание $H_4P_2O_7$ (1 мл. 0,1 н. NaOH соответствует 0,0089 г $H_4P_2O_7$).

Препарат охлаждают в эксикаторе до 50—60 °C и еще теплым переливают в склянку (иначе жидкость становится слишком вязкой).

Из 625 г H_3PO_4 (пл. 1,70) получается 500 г препарата, содержащего 52—55% $H_4P_2O_7$.

2. Пирофосфорную кислоту можно также получить *, добавляя фосфорный ангидрид к ортофосфорной кислоте:

$$4H_3PO_4+P_2O_5=3H_4P_2O_7$$

К 100 г H_3PO_4 (пл. 1,70) при энергичном перемешивании и нагревании прибавляют небольшими порциями (по 3—5 г) 95—100 г P_2O_5. Раствор должен получиться прозрачным, в противном случае его нагревают до 80—100 °C.

Полученную кислоту анализируют; содержание P_2O_5 должно составлять 79,8 ± 0,2% (при ином содержании добавляют рассчитанное количество P_2O_5 или воды). Раствор выдерживают несколько дней на льду для кристаллизации, затем отфильтровывают. Полученная кристаллическая масса содержит 85—95% $H_4P_2O_7$; маточный раствор содержит H_3PO_4, HPO_3 и $H_5P_3O_{10}$.

КИСЛОТА ПЛАТИНОХЛОРИСТОВОДОРОДНАЯ

Acidum platinohydrochloricum	Chlorplatinic acid	Platinchlorwasserstofsäure

$H_2[PtCl_6]\cdot 6H_2O$ Мол. в. 517,92

Свойства

Оранжево-красные кристаллы, расплывающиеся во влажном воздухе. Пл. 2,431 г/см³. Т. пл. 60 °C. Препарат хорошо растворим в воде, этиловом спирте и диэтиловом эфире.

При высушивании над конц. H_2SO_4 даже при комнатной температуре теряет часть кристаллизационной воды. Частично разлагается уже при 110 °C с выделением Cl_2, H_2O и $PtCl_2$. При 150 °C образуется металлическая платина, при прокаливании получается губчатая платина.

Приготовление

Платинохлористоводородная кислота получается при растворении платины в царской водке:

$$3Pt+18HCl+4HNO_3=3H_2[PtCl_6]+4NO\uparrow+8H_2O$$

При нагревании на водяной бане растворяют (*под тягой*) металлическую платину в смеси 3 объемов HCl (ч., пл. 1,19) и 1 объема HNO_3 (ч., пл. 1,40). Полученный раствор упаривают до сиропообразной консистенции; в процессе упаривания добавляют попеременно воду и соляную кислоту. В охлажденный сиропообразный раствор приливают этиловый спирт (в количестве 50 объемн.% и насыщенный раствор NH_4Cl (ч.) до прекращения выпадения желтого осадка хлороплатината аммония.

---

* В кн.: Неорганические синтезы. Пер. с англ. под ред. Д. И. Рябчикова. Вып. III. М., Издатинлит, 1952. См. с. 92.

Осадок отфильтровывают, промывают 30%-ным раствором NH_4Cl, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат при 100—110 °С, затем прокаливают (*под тягой*) в муфельной печи при 800 °С:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] = Pt + 2NH_3\uparrow + 2HCl\uparrow + 2Cl_2\uparrow$$

Полученную таким путем чистую губчатую платину снова растворяют в смеси HCl (х. ч., пл. 1,19) и HNO_3 (х. ч., пл. 1,40). Раствор фильтруют и упаривают (в конце упаривания необходимо раствор насыщать хлором). Периодически в процессе упаривания отбирают в пробирку пробу раствора и охлаждают холодной водой; если при этом раствор закристаллизовывается, то упаривание раствора прекращают и оставляют для охлаждения до комнатной температуры, непрерывно перемешивая стеклянной палочкой.

Препарат получается в виде кристаллической массы*.

КИСЛОТА СЕЛЕНИСТАЯ

Acidum selenosum — Selenious acid — Selenigsäure

H_2SeO_3 Мол. в. 128,97

Свойства

Большие призматические кристаллы, расплывающиеся во влажном воздухе. Пл. 3,004 г/см³. Селенистая кислота хорошо растворима в воде (62,5% при 20 °С) и в этиловом спирте. В эксикаторе над конц. H_2SO_4 теряет воду. При нагревании сначала выделяется вода, затем возгоняется SeO_2.

H_2SeO_3 слабая кислота, ее константы диссоциации $K_1 = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 4{,}8 \cdot 10^{-9}$ при 25 °С.

Селенистая кислота и ее соли *сильно ядовиты*.

Приготовление

Работу следует проводить под тягой.

Селенистую кислоту можно получить при растворении селена в азотной кислоте:

$$3Se + 4HNO_3 + H_2O = 3H_2SeO_3 + 4NO\uparrow$$

Обрабатывают 100 г селена 400 мл HNO_3 (ч., пл. 1,18) при комнатной температуре. Когда прекратится выделение окислов азота (через 2 суток), смесь нагревают на водяной бане при 50—60 °С до полного растворения селена. Затем раствор выпаривают при 75—80 °С досуха, измельчая твердый остаток шпателем или пестиком для полного удаления влаги.

Сухую массу растворяют в 640 мл воды и фильтруют. Фильтрат упаривают до 1/4 объема и охлаждают. Выпадающие крупные кристаллы H_2SeO_3 отсасывают на воронке Бюхнера и промывают минимальным количеством ледяной воды. Маточный раствор вместе с промывной водой снова выпаривают до 1/4 объема и кристаллизуют. Для окончательной очистки препарат еще 2 раза перекристаллизовывают, как указано выше.

Выход 150 г (90%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Препарат хранят в темной банке с притертой пробкой.

---

* Если исходная платина чистая, сразу можно растворять платину в смеси химически чистых кислот и упаривать до кристаллизации.

КИСЛОТА СЕЛЕНОВАЯ

Acidum selenicum — Selenic acid — Selensäure

H_2SeO_4 Мол. в. 144,97

Свойства

Белая кристаллическая очень гигроскопичная масса. Пл. 2,950 г/см³. Т. пл. 58—60 °С. Чрезвычайно хорошо растворима в воде (85% при 20 °С). Обладает, как и H_2SO_4, очень большим сродством к воде. Способна разлагать многие органические соединения с выделением углерода (обугливать). Очень сильная кислота, ее вторая константа диссоциации $K_2 = 8{,}9 \cdot 10^{-3}$ при 25 °С.

Селеновая кислота *очень ядовита*, вызывает сильное поражение кожных покровов.

Приготовление

Работу следует проводить под тягой, в резиновых перчатках и очках.

1. Реактивный препарат можно получить по методике основанной на окислении SeO_2 перекисью водорода:

$$SeO_2 + H_2O_2 = H_2SeO_4$$

В 500 г 30%-ной H_2O_2 вносят 150 г возогнанного SeO_2 и смесь оставляют на сутки. Далее смесь кипятят 12 ч с обратным холодильником, пропуская кислород. Полноту окисления проверяют пробой с сероводородной водой. Окисление закончено, если не выпадает красный осадок Se, в противном случае в реакционную смесь добавляют еще немного H_2O_2 и нагревают.

Полученный раствор упаривают в вакууме, при этом отгоняется основная масса воды и избыточная H_2O_2. В конце упаривания вакуум доводят до 4—5 мм рт. ст., повышают температуру до 150—160 °С и через капилляр пропускают сухой воздух.

Кислота получается в виде вязкой жидкости, которая при 58 °С закристаллизовывается в виде длинных игл. Препарат содержит 99,8% H_2SeO_4.

2. Селеновая кислота, содержащая до 1% примеси H_2SeO_3, может быть получена анодным окислением H_2SeO_3 (ч.). Процесс проводят в электролизере с диафрагмой (фарфоровый пористый стакан), катодом из нержавеющей стали и графитовыми анодами. Анолитом служит раствор, содержащий в 1 л 250 г H_2SeO_3 и 2 г HCl (ч.), католитом — раствор, содержащий в 1 л 100 г HCl (ч.). При повторении электролиза применяют католит, содержащий в 1 л 200 г H_2SeO_4 и 25—30 г HCl. Анодная плотность тока должна быть 0,03 А/см², катодная — 0,2—0,3 А/см², напряжение 3,2—3,5 В, температура анолита 20—25 °С. Расход тока 1,8 кВт-ч на 1 кг препарата. Полученный раствор H_2SeO_4 фильтруют и упаривают в фарфоровой чашке до содержания 85—90% H_2SeO_4.

Выход H_2SeO_4 (по току) 80%.

КИСЛОТА СЕРНАЯ

Acidum sulfuricum — Sulphuric acid — Schwefelsäure

H_2SO_4 Мол. в. 98,08

Свойства

Бесцветная маслообразная жидкость, пл. 1,859 г/см³ при 0 °С и 1,834 г/см³ при 20 °С. При охлаждении застывает в кристаллы, которые плавятся при 10.37 °С, однако легко может быть переохлаждена ниже 0 °С без замерзания.

При 30—40 °С кислота начинает дымить и при дальнейшем нагревании выделяются пары SO_3. Кипение начинается при 290 °С и температура быстро поднимается, пока не прекратится выделение SO_3. Оставшийся гидрат с содержанием 98,3% H_2SO_4 кипит при 330 °С.

Конц. H_2SO_4 жадно поглощает влагу и является поэтому отличным осушителем; давление водяных паров над H_2SO_4 составляет всего 0,003 мм рт. ст.

Очистка

1. Серную кислоту квалификации х. ч. можно получить путем перегонки технической кислоты.

Перегонку следует проводить под тягой, соблюдая необходимые меры предосторожности (очки, резиновые перчатки, фартук, противогаз).

В H_2SO_4 (техн.) вносят 1 вес.% хромового ангидрида, дают отстояться и переливают в реторту (или колбу Вюрца с пришлифованной стеклянной пробкой) из термостойкого стекла емкостью 2—3 л. Реторту обкладывают асбестом и помещают в железный котел, служащий воздушной баней. Горло реторты вставляют (без помощи пробки) в широкую стеклянную трубку (холодильник). Перегоняют 80—85% от всей загруженной кислоты *.

В перегнанную кислоту пропускают медленный ток H_2S в течение 16 ч, затем смесь оставляют на 2 суток и снова перегоняют, отбрасывая первые и последние 10% отгона.

Если очищают так называемую «аккумуляторную» серную кислоту, то обработка H_2S и вторая перегонка не требуются. Уже после одной перегонки получается препарат х. ч.

Серную кислоту х. ч. можно получить, насыщая воду серным ангидридом, отгоняемым из технического олеума.

2. Коричневую или черную серную кислоту можно обесцветить с помощью H_2O_2. Вводят 0,01—0,03% H_2O_2 (30%-ной) и раствор перемешивают; кислота приобретает окраску от светло-желтой до желтой. Для очистки совершенно черной кислоты требуется до 1% H_2O_2. Поскольку вводимое для обесцвечивания количество перекиси водорода незначительно, можно считать, что мононадсерная кислота H_2SO_5 практически не образуется, в противном случае ее можно разрушить, добавляя сернистую кислоту.

КИСЛОТА СОЛЯНАЯ (КИСЛОТА ХЛОРИСТОВОДОРОДНАЯ)

Acidum hydrochloricum Acidum muriaticum	Hydrochloric acid Muriatic acid	Chlorwasserstoffsäure, Salzsäure

HCl Мол. в. 36,46

Свойства

Соляная кислота представляет собой водный раствор хлористого водорода.

Хлористый водород — бесцветный газ с острым запахом. Пл. (по воздуху) 1,264 при 17 °С. При нормальных условиях 1 л газа весит 1,639 г. Т. пл. —114,2, т. кип. —85,1 °С. Критическая температура —51,25 °С, критическое давление 86 бар. Пл. жидкого HCl 1,267 г/см³ при —113 °С. Во влажном воздухе дает туман в результате образования мельчайших капелек соляной кислоты. Очень хорошо растворяется в воде (45% при 0 °С, 42,3% при 18 °С) с выделением тепла. Растворим в этиловом спирте, бензоле (2% при 18 °С), диэтиловом эфире (35% при 0 °С).

---

* Остаток после полного охлаждения сливают и используют в качестве хромовой смеси для мытья посуды.

При нагревании концентрированной соляной кислоты сначала выделяется газообразный хлористый водород; если же кислота сильно разбавлена; то выделяются пары воды и концентрация кислоты увеличивается. В обоих случаях, когда содержание HCl в кислоте достигает 20,3% (при 760 мм рт. ст.), перегоняется раствор постоянного состава, кипящий при 108,6 °С. Константа диссоциации соляной кислоты при 0 °С равна $2,5 \cdot 10^7$ *.

Продажная соляная кислота обычно имеет пл. 1,19 г/см³, что соответствует 37%-ному содержанию хлористого водорода **. Соляную кислоту высокой чистоты рекомендуется хранить в полиэтиленовых сосудах.

Приготовление хлористого водорода

1. Газообразный HCl можно получить, действуя серной кислотой на хлористый натрий:

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl\uparrow + NaHSO_4$$

В колбе Вюрца обрабатывают 25 вес. ч. NaCl смесью 45 вес. ч. H_2SO_4 (пл. 1,84) и 10 вес. ч. воды. Выделяющийся газ промывают, пропуская через конц. H_2SO_4.

2. Большую двугорлую склянку наполняют на $^1/_3$ NaCl, заливают соляной кислотой (пл. 1,19), так чтобы уровень ее был на 5 см выше слоя соли, и в полученную смесь приливают небольшими порциями из капельной воронки серную кислоту (пл. 1,84). Выделяющийся хлористый водород для осушения пропускают через конц. H_2SO_4.

При использовании соляной кислоты (техн.) рекомендуется добавить к ней немного $FeSO_4$ во избежание возможного выделения хлора.

Если желают получить хлористый водород, свободный от кислорода, то смесь NaCl и соляной кислоты (ч., пл. 1,12) предварительно кипятят 30 мин, после чего реакционную систему продувают водородом, затем хлористым водородом (приготовленным, например, по п. 1 или 2). Выделяющийся при действии H_2SO_4 газ пропускают через нагретую до 500 °С трубку, содержащую вольфрам в виде проволоки или порошка, затем газ пропускают через промывную склянку с конц. H_2SO_4.

3. Газообразный хлористый водород удобно получать в автоматическом генераторе ***, изображенном на рис. 31.

В склянку *1* емкостью 10—15 л с воронкой *2* и краном *3* (для сообщения с внешней атмосферой) помещают H_2SO_4 (техн., пл. 1,84). В трехгорлые склянки *10* емкостью 8—10 л, являющиеся генераторами HCl, наливают соляную кислоту (техн., пл. 1,19). Генераторы работают попеременно; H_2SO_4 может быть направлена в любую из склянок через тройник *5* и краны *9*. Отработанная смесь кислот отводится через краны *11*. Выделяющийся хлористый водород через кран *8* поступает в газоотводную трубку *12* и далее в осушители с конц. H_2SO_4.

Для увеличения срока службы аппарата пробки в тубусах склянок *1* и *10* необходимо покрыть парафином. Для соединения трубок *6*, где легче всего разрушается резина, предложена особая конструкция детали, изображенная на рис. 31, *б*. Конец тройника *5* слегка оттянут, верхний конец кранов *9* немного расширен. Трубка тройника входит в это расширение на 80—120 мм. Снаружи соединение закрыто куском каучуковой трубки, пропитанной парафином. Внутри соединения образуется воздушный буфер, препятствующий соприкосновению H_2SO_4 с каучуком.

Аппаратом пользуются следующим образом. При открытом кране *3* и закрытом кране *4* в склянку *1* наливают через воронку *2* серную кислоту почти доверху. В склянки *10* через воронки *7* наливают до половины высоты

---

* Wynne-Johnes W. F. J. Chem. Soc., v. 1940, p. 1064.

** Существует простой мнемонический прием приближенного расчета содержания HCl в кислоте по плотности: первые два десятичных знака в значении плотности умножают на два. Пример: в кислоте пл. 1,19 содержание HCl составляет $19 \times 2 = 38\%$; в кислоте пл. 1,12 содержание HCl составляет $12 \times 2 = 24\%$.

*** Живов В. Г. Зав. лаб., 1935, т. 4, № 12, с. 1504.

соляную кислоту, в это время краны *9* и *11* должны быть закрыты. Затем краны на воронках *2* и *7* закрывают, открывают кран *9*, на одной из склянок с соляной кислотой, поворачивают в надлежащее положение кран *8* и с помощью крана *4* регулируют приток H_2SO_4. В нужный момент переключают кран *8* на другую склянку *10*, а из первой сливают отработанную смесь кислот, открывая кран *11*.

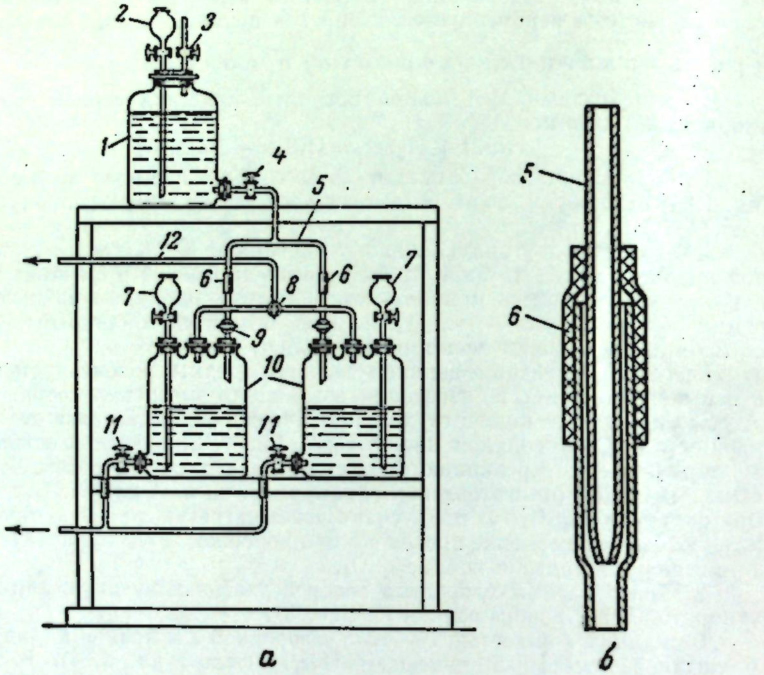


Рис. 31. Автоматический генератор для получения хлористого водорода

а — аппарат; *б* — деталь соединения трубок.
1 — склянка с H_2SO_4; *2, 7* — капельные воронки; *3, 4, 8, 9, 11* — краны; *5* — тройник *6* — стыки трубок; *10* — трехгорлые склянки; *12* — газоотводная трубка.

Для получения чистого хлористого водорода исходные кислоты должны быть реактивной чистоты. Для освобождения от примеси мышьяка хлористый водород можно пропустить через промывалку с концентрированным раствором $SnCl_2$.

Приготовление соляной кислоты

1. Техническую соляную кислоту можно очистить от всех примесей, кроме мышьяка, перегонкой в приборе, изображенном на рис. 32. Реторту можно заменить колбой Вюрца с пришлифованной стеклянной пробкой. Пробка приемника должна иметь прорезь для выхода воздуха.

В охлаждаемую склянку (приемник) наливают немного дистиллированной воды. При нагревании кислоты (баня песочная) сначала выделяется газообразный HCl, растворяющийся в воде, затем начинает отгоняться азеотропная смесь, содержащая приблизительно 20% HCl. Перегонку заканчивают, когда в реторте останется ~10% от первоначального объема взятой кислоты.

2. Для лабораторного получения соляной кислоты квалификации х. ч. удобно пользоваться установкой, показанной на рис. 33.

В колбе *1*, нагреваемой на электрической плитке, получают газообразный хлористый водород (любым из описанных выше способов). Газ пропускают через промывалку *2* с соляной кислотой (ч., пл. 1,19), затем через колонку *3* высотой 90 см и диаметром 3,5 см, содержащую 50 г активного угля, и фарфоровую трубку *4* со 100 г активного угля, нагреваемую электропечью *5* до 250—300 °C. Здесь газ полностью очищается от Fe и As, но остается еще некоторое количество H_2SO_4. Для освобождения от кислоты газ

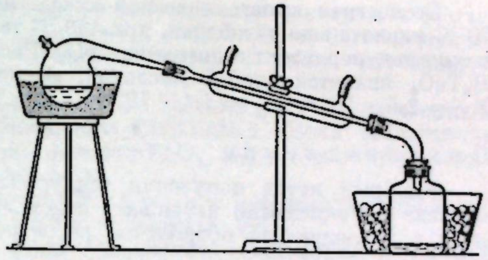


Рис. 32. Прибор для перегонки соляной кислоты.

пропускают через колбу *6* емкостью 5 л, содержащую 3 л соляной кислоты (х. ч., пл. 1,19) и 50 г активного угля. Для удаления брызг кислоты служат обратный холодильник *7* и колонка *8* с активным углем (аналогичная колонке *3*). Наконец, газ подают последовательно в три поглотителя *9* с дистил-

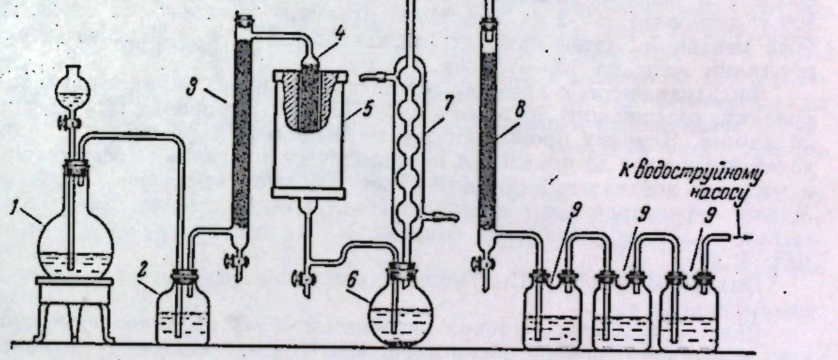


Рис. 33. Установка для получения чистой соляной кислоты:

1 — реакционная колба; *2* — промывалка; *3, 8* — колонки с активным углем; *4* — фарфоровая трубка; *5* — электропечь; *6* — колба с соляной кислотой; *7* — обратный холодильник; *9* — поглотительные склянки.

лированной водой. Чтобы в приборе не создавалось давления, отводную трубку присоединяют к слабо действующему водоструйному насосу. Установка может работать безотказно несколько месяцев без смены угля. Производительность ее 3—5 кг в сутки.

3. Небольшие количества чистейшей соляной кислоты можно получить методом изотермической перегонки.

На дно эксикатора наливают 500 мл HCl (пл. 1,19), а на фарфоровую сетку устанавливают полиэтиленовую чашку с 50 мл бидистиллата. Эксикатор закрывают крышкой и выдерживают 3—4 суток. Получается ~10 н. соляная кислота высшей чистоты.

КИСЛОТА ТЕЛЛУРОВАЯ

Acidum telluricum | Telluric acid | Tellursäure

$H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ или H_6TeO_6 Мол. в. 229,64

Свойства

Бесцветная кристаллическая масса, пл. 3,053 г/см³ (при 25,5 °С). При 90 °С кислота еще устойчива, при 140 °С теряет 2 молекулы воды, при 160 °С полностью переходит в ангидрид TeO_3. Растворима в воде (28,9% при 18 °С). H_6TeO_6 является слабой кислотой, ее константы диссоциации при 25 °С: $K_1 = 2{,}0 \cdot 10^{-8}$, $K_2 = 1{,}1 \cdot 10^{-11}$, $K_3 = 1 \cdot 10^{-15}$.

Приготовление

Удобный метод получения теллуровой кислоты из двуокиси теллура основан на окислении перекисью водорода (в присутствии углекислого калия) с последующей обработкой раствора катионитом КУ-2 в Н-форме *.

$$TeO_2 + H_2O_2 + K_2CO_3 = K_2TeO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

$$K_2TeO_4 + 2RH = H_2TeO_4 + 2RK$$

В 100 г измельченной TeO_2 (ч.) вносят 88 г безводного K_2CO_3 (ч.), 150 мл воды и 75 мл 30%-ной H_2O_2 (ч.). Смесь нагревают 30 мин при 105—110 °С при непрерывном перемешивании. По окончании выделения пузырьков газа раствор охлаждают, фильтруют и фильтрат разбавляют водой до объема 600 мл. В раствор добавляют небольшими порциями при перемешивании 300 г катионита КУ-2 (в Н-форме). Конечное значение pH смеси должно быть меньше 3. Затем катионит отфильтровывают и промывают его тремя порциями воды по 130—150 мл.

Фильтрат вместе с промывными водами пропускают через ионообменную колонку, содержащую 50 г катионита КУ-2 (в Н-форме) со скоростью 25—50 мл/мин. Колонку промывают 100 мл воды и раствор вместе с промывной водой упаривают до появления кристаллической пленки. После охлаждения к раствору добавляют 2-кратный объем 95%-ного этилового спирта и через 30 мин отфильтровывают кристаллы теллуровой кислоты. Кристаллы промывают на фильтре этиловым спиртом (50 мл) и сушат в вакуум-эксикаторе над P_2O_5.

Выход 134 г (93%). Полученная кислота обычно соответствует реактиву квалификации ч.

Вместо обработки раствора катионитом КУ-2 на колонке можно добавить к раствору двойной объем конц. HNO_3. Выделившуюся мелкокристаллическую $H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера, промывают спиртом (50 мл) и сушат на фильтре 1 ч.

КИСЛОТА УКСУСНАЯ

Acidum aceticum | Acetic acid | Essigsäure

CH_3COOH Мол. в. 60,05

Свойства

Бесцветная жидкость с резким характерным запахом. Пл. 1,049 г/см³ (при 20 °С). При небольшом понижении температуры затвердевает в кристаллическую массу с т. пл. 16,633—16,637 °С. Т. кип. 118 °С. Смешивается с водой, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром.

CH_3COOH является слабой кислотой, константа диссоциации $1{,}74 \times 10^{-5}$ при 25 °С.

Приготовление

Перегонку ледяной CH_3COOH следует проводить в защитных очках и резиновых перчатках.

1. Перегоняют смесь 100 г безводного уксуснокислого натрия и 435 мл H_2SO_4 (пл. 1,84). К дистиллату добавляют 1 г $K_2Cr_2O_7$ и 5 г безводного CH_3COONa, взбалтывают и отстоявшуюся жидкость снова перегоняют. Выход ~60 г (~80%).

2. Для очистки технической кислоты от примеси HCl ее перегоняют, добавив небольшое количество безводного CH_3COONa. Если техническая кислота содержит SO_2 то в нее вносят немного PbO_2, выдерживают несколько дней, изредка взбалтывая, и перегоняют.

3. Ледяную уксусную кислоту можно получить дробным вымораживанием продукта, содержащего некоторое количество воды.

Кислоту охлаждают до 0 °С, затем выдерживают некоторое время при +4 °С и сливают жидкость с кристаллов безводной кислоты. Кристаллы слегка нагревают до плавления и операцию вымораживания повторяют еще раз.

4. Кислоту реактивной чистоты можно получить очисткой технического продукта.

В круглодонную колбу из термостойкого стекла емкостью 2,5 л загружают 2 кг CH_3COOH (техн., с т. пл. 13 °С), 150 г уксусного ангидрида $(CH_3CO)_2O$ (техн.) и 1 г Na_2CO_3. Смесь нагревают до 40—50 °С и приливают тонкой струей 11 мл H_2SO_4 (х. ч., пл. 1,84). Через 15 мин вносят 10 г растертого $KMnO_4$ и смесь тщательно перемешивают. Затем к колбе присоединяют высокую дистилляционную колонку, заполненную битым стеклом, и холодильник, и кислоту перегоняют, собирая фракции с температурой замерзания ниже 15,8 °С и с температурой замерзания от 15,8 до 16,5 °С (температуры замерзания определяют по последовательно отбираемым пробам дистиллата).

Выход последней фракции, соответствующей реактиву квалификации х. ч. или ч. д. а., составляет 60—70%.

Для определения температуры замерзания пробирку с 4—5 мл кислоты помещают в ледяную воду и перемешивают термометром. Когда начнется выделение кристаллов, пробирку вынимают, шарик термометра устанавливают в центре жидкости и отмечают наивысшую температуру, после которой снова начинается падение.

КИСЛОТА УРАНОВАЯ (ГИДРООКИСЬ УРАНИЛА)

Acidum uranicum | Uranic acid | Uranyl hydroxid, Uransäure

$UO_2(OH)_2$ или H_2UO_4 Мол. в. 304,04

Свойства

Кирпично-красная масса, пл. 5,926 г/см³. При нагревании реактив теряет воду и часть кислорода. В воде практически нерастворим. Растворяется в кислотах, образуя соли уранила.

Приготовление

Урановую кислоту получают гидролизом азотнокислого уранила в спиртовой среде:

$$UO_2(NO_3)_2 + 2H_2O = UO_2(OH)_2\downarrow + 2HNO_3$$

* Ревзин Г. Е., Вулих А. И., Жердиенко Л. П. В кн., Методы получения химических реактивов и препаратов. М., изд. ИРЕА, 1967, т. 16, с. 174; 1972, т. 24, с. 93.

Нагревают 20 г азотнокислого уранила $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ с 50 г абсолютного этилового спирта на водяной бане так, чтобы спирт медленно испарялся, но не закипал. Когда выпадет желтый осадок, нагревание прекращают. К смеси прибавляют некоторое количество спирта и выпаривают досуха. Осадок промывают водой и сушат при 50—60 °С.

КИСЛОТА ФОСФОРИСТАЯ

Acidum phosphorosum | Phosphorous acid | Phosphorige Säure

H_3PO_3 Мол. в. 81,99

Свойства

Бесцветные кристаллы, расплывающиеся на воздухе, Пл. 1,651 г/см³. Т. пл. 73,6 °С, выше 200 °С кислота распадается:

$$4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3\uparrow$$

Реактив очень хорошо растворим в воде (75,6% при 0 °С).

H_3PO_3 — двухосновная кислота; ее константы диссоциации при 25 °С: $K_1 = 1,6 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 2 \cdot 10^{-7}$. Сильный восстановитель, выделяющий из солей Ag^+ и Hg^{2+} свободные металлы.

Приготовление

Фосфористую кислоту можно получить при гидролизе треххлористого фосфора:

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

В охлаждаемый льдом фарфоровый стакан емкостью 1 л, снабженный механической мешалкой (мешалка должна доходить до дна), наливают 500 мл дистиллированной воды и при перемешивании вводят по каплям 100 г свежеперегнанного PCl_3 (с т. кип. 74—76 °С). В конце реакции охлаждение можно прекратить.

Раствор фильтруют, если он получился мутным. Фильтрат упаривают при температуре не выше 140 °С до $^1/_3$ объема (т. е. до удаления HCl). Затем охлаждают до 60—85 °С, вносят «затравку» (кристаллик H_3PO_3) и далее охлаждают при перемешивании, при этом вся масса (63 г) закристаллизовывается.

Для получения более чистого препарата растворяют 10 г H_3PO_3 в 3,5 мл воды. В полученный насыщенный раствор высыпают оставшиеся 53 г H_3PO_3, тщательно перемешивают, затем кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и переносят их в банку с притертой пробкой.

Выход 40 г (67%). По чистоте препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

КИСЛОТА ФОСФОРНАЯ (КИСЛОТА ОРТОФОСФОРНАЯ)

Acidum phosphoricum | Phosphoric acid Orthophosphoric acid | Phosphorsäure Orthophosphorsäure

H_3PO_4 Мол. в. 98,00

Свойства

Бесцветные кристаллы ромбической системы, пл. 1,834 г/см³. При 42,35 °С плавятся в бесцветную сиропообразную жидкость без запаха. Пл. 1,88 г/см³. Жидкая кислота весьма склонна к переохлаждению. Хорошо растворима в воде и этиловом спирте. Кристаллизуется из водных растворов

плотностью 1,75—1,85 г/см³, легче при внесении затравки. При нагревании выше 150 °С фосфорная кислота начинает терять связанную воду (не достигнув 100%-ного содержания H_3PO_4), переходя в $H_4P_2O_7$ и далее в HPO_3.

H_3PO_4 — кислота средней силы, ее константы диссоциации при 25 °С: $K_1 = 7,6 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 4,4 \cdot 10^{-13}$.

Гидрат $H_3PO_4 \cdot {^1/_2}\,H_2O$ может быть выделен в виде мелких белых весьма гигроскопичных кристалликов с т. пл. 29,32 °С.

Приготовление

1. Фосфорную кислоту можно получить из ее солей действием соляной кислоты:

$$Na_2HPO_4 + 2HCl = H_3PO_4 + 2NaCl\downarrow$$

Растворяют 73 г $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ (ч.) в 460 мл воды и раствор насыщают (*под тягой*) при охлаждении хлористым водородом до получения дымящей жидкости. Выпавший NaCl, почти нерастворимый в насыщенном растворе HCl, отфильтровывают. Фильтрат упаривают на водяной бане до состояния густого сиропа. Жидкость охлаждают, добавляют равный объем абсолютного этилового спирта и отфильтровывают еще выпавшие кристаллы NaCl. Из фильтрата медленно отгоняют спирт.

Препарат иногда получается бурого цвета из-за наличия органических примесей.

2. Техническую фосфорную кислоту можно очистить от As следующим способом.

H_3PO_4 (пл. 1,65) насыщают (*под тягой*) хлористым водородом в течение 30 мин. Затем приливают сероводородную воду (40—50 мл на 100 мл раствора), снова насыщают HCl в течение 2 ч и смесь оставляют на сутки. Выпавший осадок сульфидов мышьяка и других тяжелых металлов отфильтровывают. В фильтрат добавляют несколько капель HNO_3 и упаривают на песочной бане при температуре не выше 140 °С до тех пор, пока плотность раствора не станет равной 1,90.

Полученная H_3PO_4 содержит всего 0,0002% Cl и 0,00002% As.

3. Техническую фосфорную кислоту удобно очищать от As и Pb электролитическим методом.

Разбавляют кислоту до 70—75%-ного содержания H_3PO_4, добавляют окись меди (не менее 5-кратного количества относительно присутствующего As) и раствор подвергают электролизу с платиновым анодом и медным катодом, поддерживая температуру электролита около 50 °С. Анодная плотность тока должна быть 0,5—1 А/см², катодная плотность — 0,008—0,01 А/см². Полное выделение As (в виде Cu_3As) из 1 кг кислоты требует 10—12 А · ч; затем начинает осаждаться Pb. Через 15—20 ч электролиз заканчивают и раствор фильтруют через воронку с пористой стеклянной пластинкой. Расход тока составляет 0,07—0,09 кВт · ч на 1 кг кислоты.

Полученная таким путем H_3PO_4 содержит менее $5 \cdot 10^{-5}$ % Pb.

4. Безводную (кристаллическую) H_3PO_4 можно получить, отгоняя от нее воду при 100 °С и давлении 1—3 мм рт. ст. Процесс длится 35—40 ч *.

КИСЛОТА ФОСФОРНОВАТАЯ

Acidum hypophosphoricum | Hypophosphoric acid | Unterphosphorsäure

$H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O$ Мол. в. 198,01

Свойства

Бесцветные кристаллы ромбической системы, расплывающиеся во влажном воздухе. Т. пл. 62 °С. Безводная кислота, получаемая при высушивании

* Детальное описание методики см. в кн.: Неорганические синтезы. Пер. с англ., под ред. Д. И. Рябчикова. Вып. 1. М., Издатинлит, 1951. См. с. 99.

кристаллогидрата в вакууме над P_2O_5, плавится при 70 °С (с разл.). Кислота и ее растворы неустойчивы и при хранении реактив постепенно разлагается:

$$H_4P_2O_6+H_2O=H_3PO_3+H_3PO_4$$

Фосфорноватая кислота относится к кислотам средней силы, ее константы диссоциации при 25 °С: $K_1 = 6{,}3 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$; $K_3 = 5{,}4 \cdot 10^{-8}$; $K_4 = 9{,}3 \cdot 10^{-11}$.

Приготовление

Фосфорноватую кислоту можно получить, окисляя красный фосфор перманганатом калия в щелочной среде с последующим переводом фосфорноватокислого натрия в бариевую соль и разлагая последнюю серной кислотой:

$$2P+8KMnO_4+10NaOH=Na_2H_2P_2O_6+4K_2MnO_4+4Na_2MnO_4+4H_2O$$

$$2P+4Na_2MnO_4+4H_2O=Na_2H_2P_2O_6+4MnO_2\downarrow+6NaOH$$

$$Ba_2P_2O_6+2H_2SO_4=2BaSO_4\downarrow+H_4P_2O_6$$

В раствор 9 г $KMnO_4$ и 8 г NaOH в 250 мл воды вносят при перемешивании 7 г красного фосфора в порошке. Смесь разогревается, при этом фиолетовая окраска раствора переходит в зеленую. Далее смесь нагревают до полного обесцвечивания раствора. По окончании реакции смесь фильтруют и осадок промывают водой. Фильтрат сильно подкисляют CH_3COOH, нагревают и к горячему раствору добавляют $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ до полного осаждения фосфорноватокислого бария (около 4 г). Осадок отфильтровывают, промывают разб. CH_3COOH и разлагают 2 н. H_2SO_4 (около 8 мл), следя за тем, чтобы в растворе не оказалось избытка SO_4^{2-} (проба с $BaCl_2$). Смесь отфильтровывают от $BaSO_4$, промывая осадок водой. Фильтрат вместе с промывными водами концентрируют, выдерживая в вакуум-эксикаторе над $CaCl_2$ или упаривая в вакууме при температуре не выше 30 °С.

КИСЛОТА ФОСФОРНОВАТИСТАЯ

Acidum hypophosphorosum	Hypophosphorous acid	Hypophosphorige Säure, Unterphosphorige Säure

H_3PO_2 или $H_2PO(OH)$ Мол. в. 66,00

Свойства

Бесцветная кристаллическая масса, пл. 1,493 г/см³. Т. пл. 26,5 °С. Смешивается с водой. Легко расплывается на воздухе в сиропообразную жидкость, имеющую кислую реакцию. Сильный восстановитель. При нагревании реактив разлагается, причем разложение идет в две стадии:

при 130—140 °С $\quad 3H_3PO_2=2H_3PO_3+PH_3$

при 160—170 °С $\quad 4H_3PO_3=3H_3PO_4+PH_3$

H_3PO_2 одноосновная довольно сильная кислота ($K = 7{,}9 \cdot 10^{-2}$ при 25 °С).

Приготовление

Препарат реактивной чистоты получают при взаимодействии белого фосфора с $Ba(OH)_2$ с последующим разложением соли серной кислотой:

$$8P+3Ba(OH)_2+6H_2O=3Ba(H_2PO_2)_2+2PH_3\uparrow$$

$$Ba(H_2PO_2)_2+H_2SO_4=BaSO_4\downarrow+2H_3PO_2$$

Работу с белым фосфором следует проводить под тягой и с соблюдением всех мер предосторожности.

В фарфоровую чашку наливают раствор 300 г $Ba(OH)_2$ (ч.) в 1 л воды, нагревают до 70 °С и вносят постепенно 100 г белого фосфора. Смесь нагревают до растворения фосфора и полного прекращения выделения фосфористого водорода. Затем раствор фильтруют, освобождают от избытка $Ba(OH)_2$, пропуская CO_2, и снова отфильтровывают от осадка $BaCO_3$. Фильтрат упаривают до начала кристаллизации гипофосфита бария $Ba(H_2PO_2)_2 \cdot H_2O$. После охлаждения кристаллы отделяют и сушат.

Растворяют 285 г (1 моль) гипофосфита бария в 5 л воды и прибавляют 25%-ную H_2SO_4 (ч.) до полного осаждения ионов Ba^{2+}. Расход кислоты около 400 г. Раствор оставляют на сутки (для более полного осаждения $BaSO_4$), после чего прозрачную жидкость сливают сифоном и упаривают в фарфоровой чашке до $^1/_4$ объема. Затем смесь переносят в платиновую чашку и продолжают упаривать *, перемешивая термометром, пока температура не достигнет 105 °С (шарик термометра должен быть полностью погружен в жидкость, но не касаться дна). Жидкость фильтруют горячей и снова упаривают, не доводя до кипения. Когда температура достигнет 110 °С, нагревают еще 15 мин, постепенно повышая температуру до 130 °С, также не допуская кипения, и раствор выдерживают при этой температуре 10 мин. Полученная кислота не содержит пузырьков воздуха и не имеет запаха PH_3, но дымит вследствие частичного улетучивания. Затем нагревание прекращают, дают массе несколько охладиться и фильтруют в склянку с притертой пробкой. При охлаждении смесью льда и соли и потирании стеклянной палочкой почти вся масса закристаллизовывается.

Полученная H_3PO_2 содержит лишь незначительное количество H_3PO_3 и H_3PO_4.

КИСЛОТА ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВАЯ

Acidum phosphowolframicum	Phosphotungstic acid	Phosphorwolframsäure

$H_7[P(W_2O_7)_6] \cdot nH_2O$ Мол. в. безводной кислоты 2916,20

Свойства

Блестящие кристаллы, хорошо растворимые в воде. В кислом растворе устойчива. При кипячении со щелочами распадается на фосфат и вольфрамат. Азотнокислая закисная ртуть $Hg_2(NO_3)_2$ дает с раствором фосфорновольфрамовой кислоты желтый, почти нерастворимый в воде осадок. Содержание воды в препарате колеблется обычно между 9 и 17%.

Приготовление

1. Препарат можно получить взаимодействием вольфрамовой и фосфорной кислот:

$$12H_2WO_4+H_3PO_4=H_7[P(W_2O_7)_6]+10H_2O$$

Сначала готовят так называемую активную вольфрамовую кислоту. Растворяют 200 г Na_2WO_4 в 1 л воды, фильтруют, и осаждают H_2WO_4, прибавляя тонкой струей 160 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,40). Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой (60—75 °С, *но не выше!*), затем размешивают с горячей водой и повторно фильтруют. Промывание и фильтрование повторяют многократно до отрицательной реакции промывных вод на NO_3^- (проба с дифениламином). Полученную кислоту немедленно вводят в реакцию, иначе она теряет активность.

* Вместо упаривания в платиновой чашке можно проводить упаривание в вакууме при 80—90 °С.

В трехгорлую колбу емкостью 3 л, снабженную мешалкой с водяным затвором и обратным холодильником, вносят 2 л воды, активную H_2WO_4 и 5 г H_3PO_4 (х. ч., считая на 100%-ную). Смесь кипятят 6 ч при непрерывном перемешивании, затем упаривают в фарфоровой чашке до $^1/_4$ объема. Если раствор приобретает синюю окраску, то добавляют несколько капель 10%-ной H_2O_2 до обесцвечивания. Горячий раствор отсасывают на воронке Бюхнера через фильтр, покрытый слоем активной H_2WO_4 толщиной около 5 мм. Фильтрат упаривают до появления кристаллов, охлаждают и тотчас же отсасывают (при длительном стоянии может закристаллизоваться вся масса).

Полученная фосфорновольфрамовая кислота содержит примесь H_3PO_4 и для очистки ее перекристаллизовывают. Для этого 58—60 г препарата растворяют в 100 мл воды, фильтруют, упаривают и кристаллизуют, как описано выше. Кристаллы сушат при 60—70 °С.

Выход 33%. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Маточный раствор можно использовать при повторном синтезе, частично заменяя им воду.

2. Для приготовления раствора фосфорновольфрамовой кислоты в кипящий насыщенный раствор вольфрамовокислого натрия прибавляют H_3PO_4 до кислой реакции на лакмус:

$$12Na_2WO_4+25H_3PO_4=H_7[P(W_2O_7)_6]+10H_2O+24NaH_2PO_4$$

После охлаждения жидкость сильно подкисляют уксусной или соляной кислотой, оставляют на сутки и фильтруют.

Если нет фосфорной кислоты, то в раствор 200 г вольфрамовокислого натрия и 120 г фосфорнокислого натрия ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) в 1 л воды приливают 100 мл серной кислоты (пл. 1,84). В полученном растворе фосфорновольфрамовой кислоты содержится значительное количество сернокислого натрия.

КИСЛОТА ФОСФОРНОМОЛИБДЕНОВАЯ

Acidum phosphomolybdaenicum	Phosphomolybdic acid	Phosphormolybdänsäure

$H_7[P(Mo_2O_7)_6] \cdot nH_2O$ Мол. в. безводной кислоты 1861,28

Свойства

Желтые блестящие призматические кристаллы триклинной системы, хорошо растворимые в воде. Препарат следует хранить в темной банке с притертой пробкой.

Приготовление

В колбу, снабженную механической мешалкой и обратным холодильником, вносят 500 мл воды, 640 г MoO_3 и 9,1 г H_3PO_4 (считая на 100%-ную) и смесь кипятят при перемешивании в течение 2 ч. Раствор должен быть золотисто-желтый; если окраска зеленая, то добавляют несколько капель H_2O_2. Смесь охлаждают, фильтруют от избытка MoO_3, упаривают до появления кристаллической пленки и охлаждают. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе 2 ч.

Выход ~120 г (~75% в пересчете на вошедший в реакцию MoO_3). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а., содержание воды ~20%.

КИСЛОТА ФТОРИСТОВОДОРОДНАЯ (ФТОРИСТЫЙ ВОДОРОД, ПЛАВИКОВАЯ КИСЛОТА)

Acidum hydrofluoricum	Hydrofluoric acid	Fluorwasserstoffsäure Flusssäure

HF Мол. в. 20,01

Свойства

Обычная продажная фтористоводородная кислота представляет собой 40%-ный водный раствор фтористого водорода.

Фтористый водород — бесцветная легкоподвижная сильно гигроскопичная жидкость. Пл. 0,9885 г/см³ (при 13 °С). Т. кип. 19,54, т. пл. —87,2 °С. Во влажном воздухе дымит. Низкая точка кипения может быть причиной взрыва, если HF хранят в платиновых или пластмассовых бутылках с завинчивающимися пробками, залитыми парафином.

Водный раствор HF не замерзает еще при —30 °С; небольшая примесь HF сильно понижает точку замерзания воды. HF — довольно слабая кислота, константа диссоциации $6{,}8 \cdot 10^{-4}$ при 25 °С. При нагревании разбавленной кислоты сначала отгоняется вода и очень слабый раствор HF, а при 120 °С начинает перегоняться гидрат, пл. 1,15 г/см³, отвечающий содержанию 35,37% HF.

Для хранения водных растворов HF применяют сосуды из платины, каучука, эбонита, парафина или парафинированного стекла. Однако хранение фтористоводородной кислоты в стеклянных парафинированных сосудах мало надежно. Безводную HF рекомендуют хранить в серебряном сосуде, охлаждаемом льдом. Даже при длительном хранении препарат свободен от Ag^+. Лучше всего хранить HF в сосудах из фторопласта-4.

Пары HF *чрезвычайно едки и ядовиты*. Даже разбавленная кислота образует на коже язвы. При попадании безводного HF на кожу необходимо *тотчас же* погрузить обожженное место на некоторое время в 3%-ный раствор NH_4OH или в 10%-ный раствор $(NH_4)_2CO_3$.

Приготовление

Работу следует проводить под тягой, в защитных очках и перчатках.

1. Безводный фтористый водород можно получить разложением кислого фтористого калия:

$$KHF_2 = KF + HF\uparrow$$

Соль помещают в медную или платиновую реторту или колбу и нагревают горелкой. Конденсат собирают в медный приемник, охлаждаемый льдом и снабженный отводом, соединенным с хлоркальциевой трубкой. Первые 10—20 мл конденсата отбрасывают, остальной конденсат перегоняют на водяной бане, нагретой до 35—39 °С.

2. Безводный фтористый водород можно получить также из фтористого аммония *.

Соль NH_4F высушивают при 100—110 °С, сухую соль загружают в медную реторту или колбу и обрабатывают безводным хлористым водородом, собирая конденсат в приемник, охлаждаемый до —50 °С.

Полученный фтористый водород содержит лишь 0,10—0,12% воды и незначительную примесь HCl. После перегонки препарат показывает отрицательную реакцию на Cl^-.

3. Очень эффективный способ обезвоживания HF состоит в перегонке препарата при 25—30 °С из полиэтиленового сосуда с ректификационной колонной, изготовленной из медной трубки диаметром 8 мм и длиной 1 м. Насадкой служат медные кольца диаметром 1 мм, длиной 2 мм. Установку

* Николаев Н. С., Ипполитов И. Г. ЖНХ, 1961, 6, № 4, с. 1001.

предварительно продувают сухим азотом в течение 30 мин. Полученный HF содержит всего 0,02% воды *.

4. Водную кислоту квалификации ч. можно получить из природного плавикового шпата.

Нагревают в платиновой или свинцовой (свинец не должен быть пропаян оловом) реторте 1 вес. ч. порошка CaF_2, свободного от SiO_2, с 2 вес. ч. H_2SO_4 (пл. 1,84) и выделяющийся HF улавливают водой в платиновом или свинцовом приемнике, охлажденном льдом. Горло реторты должно быть только немного погружено в воду приемника; еще лучше в широкогорлый приемник поставить платиновую чашку с водой, которая быстро растворяет фтористый водород. Во избежание образования трудно удаляемой из реторты спекшейся массы плавиковый шпат рекомендуется смешать предварительно с равной частью гипса и затем уже приливать серную кислоту.

Вместо плавикового шпата можно применять криолит (Na_3AlF_6); в этом случае на 1 вес. ч. криолита берут 2,5 вес. ч. H_2SO_4.

5. Фтористоводородную кислоту реактивной чистоты можно получить из технической дымящей 70—75%-ной HF. Продукт загружают в свинцовую реторту с серебряным холодильником, разбавляют 0,5-кратным количеством воды и вносят 12 вес. % гранулированного олова. На следующий день раствор HF медленно отгоняют в свинцовый приемник. Дистиллат переливают в свинцовую реторту, добавляют раствор $KMnO_4$ до появления устойчивого красного окрашивания и смесь оставляют на сутки. Затем снова перегоняют, отбрасывая первые 100—150 мл.

Из 2,1 кг технической кислоты получают 2,4 кг 40%-ной фтористоводородной кислоты квалификации ч.

КИСЛОТА ХЛОРНАЯ

Acidum perchloricum Acidum hyperchloricum	Perchloric acid	Ueberchlorsäure Perchlorsäure

$HClO_4$ Мол. в. 100,46

Свойства

Бесцветная сильно дымящая очень гигроскопичная подвижная жидкость. Очень разбавленная $HClO_4$ имеет сильнокислый вкус. Пл. 1,768 г/см³ при 22 °С. Т. пл. —112, т. кип. 16 °С при 18 мм рт. ст.

При смешении с эквивалентным количеством воды (на 1 моль кислоты 1 моль воды) кислота затвердевает при охлаждении в кристаллическую кашицу, представляющую собой гидрат $HClO_4 \cdot H_2O$, т. пл. 50 °С. С большим количеством воды кислота соединяется с шипением, образуя дигидрат $HClO_4 \cdot 2H_2O$, который смешивается с водой во всех отношениях.

При перегонке разбавленных растворов хлорной кислоты сначала испаряется вода, затем при 203 °С перегоняется дигидрат, содержащий около 72% $HClO_4$. Такая кислота дымит на воздухе, но вполне устойчива. Безводную кислоту нельзя перегонять под атмосферным давлением, так как она разлагается. Этот процесс протекает в несколько стадий. При 50 °С из кислоты долгое время выделяются густые белые пары и желтый газ, одновременно в приемнике собирается несколько капель темно-красной жидкости, содержащей 94,77%-ную $HClO_4$, которая внезапно взрывается с громадной силой. Остаток в перегонной колбе содержит 87,75%-ную $HClO_4$, затвердевающую в белые кристаллы.

---

* Власов С. В., Николаев Н. С. Информ. бюл. Промышленность химических реактивов. М., изд. ИРЕА, 1965, вып. 3, № 9, с. 35.

$HClO_4$ является самой сильной из всех известных кислот.

Хлорная кислота вызывает на коже болезненные ожоги. При соприкосновении с горючими веществами (уголь, бумага и др.) сильно взрывает. При нагревании, а также часто при хранении (даже в темноте) разлагается со взрывом. Обращаться с кислотой необходимо с большой осторожностью. Работа с водными растворами кислоты безопасна.

Приготовление

1. 70%-ный раствор хлорной кислоты можно получить, действуя на хлорнокислый аммоний смесью азотной и соляной кислот:

$$NH_4ClO_4 + HNO_3 + 2HCl = HClO_4 + N_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

В колбу емкостью 2 л вносят 500 г NH_4ClO_4, 600 мл воды, 295 мл HNO_3 (пл. 1,40) и нагревают *под тягой* до сильного кипения. Из капельной воронки, конец которой почти доходит до жидкости, приливают сначала быстро, в конце медленнее (всего в течение 25 мин) раствор 90 мл HCl (ч. пл.

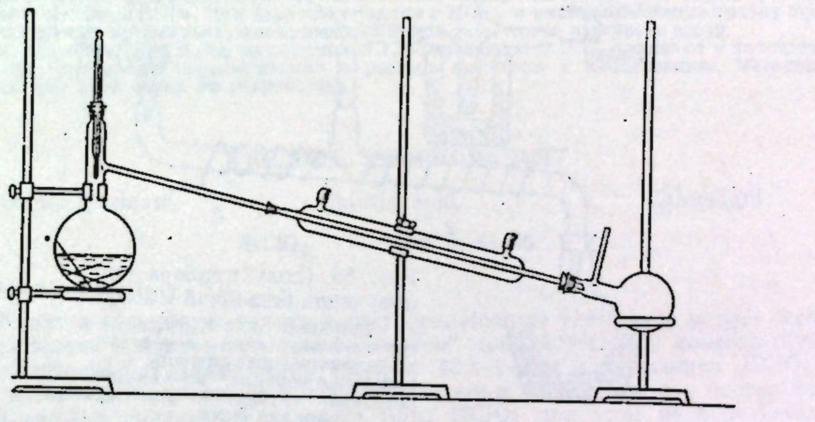


Рис. 34. Прибор для перегонки хлорной кислоты.

1,19) в 400—500 мл воды. Во время приливания кислоты реакционный раствор должен энергично кипеть. Далее раствор кипятят 1 ч, изредка пополняя испаряющуюся воду, затем переливают в большую фарфоровую чашку и быстро упаривают (*под тягой*) до появления тяжелых белых паров $HClO_4$.

При выпаривании $HClO_4$ необходимо тщательно оберегать раствор от попадания органических веществ: бумаги, дерева, резины и др. (Взрывоопасно!).

Полученная кислота свободна от NH_4^+, но обычно содержит примесь HNO_3. Для удаления последней прибавляют небольшое количество соляной кислоты (ч.) и снова упаривают до появления белых паров. Оставшаяся кислота отвечает дигидрату $HClO_4 \cdot 2H_2O$.

Для получения совершенно чистого препарата кислоту перегоняют. Перегонку ведут из колбы Вюрца емкостью 1 л с пришлифованным холодильником (рис. 34). Отводная трубка колбы должна быть не короче 40 см, чтобы обеспечить достаточное воздушное охлаждение (в противном случае может лопнуть форштосс холодильника). Термометр укрепляют в горле колбы при помощи кусочка резиновой трубки. Резина во избежание сильного разъедания парами $HClO_4$ должна находится не ближе 20 см от отводной трубки. Нижний конец форштосса холодильника соединяют с приемником при помощи резиновой пробки. Еще лучше проводить перегонку в приборе на шлифах под вакуумом. В колбу, чтобы избежать толчков, помещают несколько стеклянных капилляров.

За 1 ч в таком приборе можно легко перегнать до 500 г кислоты. Дистиллат содержит небольшое количество Cl_2 и Cl_2O, которые можно удалить, слегка нагревая раствор и продувая через него воздух.

2. 70%-ную $HClO_4$ можно получить также при взаимодействии хлорнокислого натрия с соляной кислотой:

$$NaClO_4 + HCl = HClO_4 + NaCl$$

К 260 мл соляной кислоты (ч., пл. 1,19) прибавляют (*под тягой*) при непрерывном перемешивании небольшими порциями 130 г $NaClO_4$ (приготовление см. в разд. «Натрий хлорнокислый»). Смесь оставляют на несколько часов (4—8 ч), изредка перемешивая, затем отсасывают через стеклянный фильтр, промывая осадок 30—40 мл соляной кислоты. Фильтрат вместе с промывными водами упаривают в фарфоровой чашке (*под тягой*) до удаления Cl^- (проба с $AgNO_3$). Обычно это совпадает с появлением густых белых паров

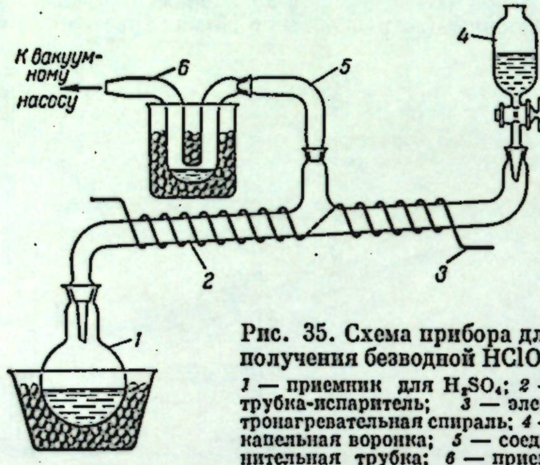


Рис. 35. Схема прибора для получения безводной $HClO_4$:
1 — приемник для H_2SO_4; 2 — трубка-испаритель; 3 — электронагревательная спираль; 4 — капельная воронка; 5 — соединительная трубка; 6 — приемник для $HClO_4$.

$HClO_4$. Раствор охлаждают и отфильтровывают небольшое количество неразложившегося $NaClO_4$ через пористый стеклянный фильтр. Получают около 150 г хлорной кислоты пл. 1,6.

Для очистки кислоту перегоняют в вакууме при 15—20 мм рт. ст. в приборе на шлифах. При 48—54 °С отгоняется вода со следами хлорной кислоты; при 107—111 °С перегоняется 70—72%-ная $HClO_4$. Если же не отбирать первую фракцию отдельно, то получают около 220—230 г 65%-ной $HClO_4$.

3. Получение *безводной* $HClO_4$ связано с опасностью *сильного взрыва*, особенно при соприкосновении с органическими веществами. Сравнительно безопасный метод получения основан на обезвоживании дигидрата (соответствующего 72%-ной $HClO_4$) с помощью олеума или P_2O_5 *. Водоотнимающий реагент добавляют к хлорной кислоте очень осторожно, при интенсивном перемешивании и при сильном охлаждении реакционного сосуда твердой CO_2, *температура реакционной смеси ни в коем случае не должна быть выше 0 °С*. Олеума (или P_2O_5) вносят столько, чтобы небольшое количество $HClO_4$ осталось в виде моногидрата. При избытке водоотнимающего реагента образуется *крайне опасный* хлорный ангидрид Cl_2O_7. При правильном проведении операции обезвоживания получается совершенно бесцветная жидкость.

Перегонку полученного раствора $HClO_4$ в H_2SO_4 рекомендуется проводить в приборе, изображенном на рис. 35. Все узлы прибора должны быть

* Зиновьев А. А. ЖНХ, 1958, т. 3, № 5, с. 1205.

соединены с помощью шлифов. Трубку 2 из термостойкого стекла (желательно из кварца) с внутренним диаметром 30 мм и длиной около 600 мм устанавливают в слегка наклонном положении и соединяют с приемниками 1 для H_2SO_4 и 6 для $HClO_4$, охлаждаемыми сухим льдом. Электронагревательную спираль 3 включают через ЛАТР; при напряжении 45—50 В и сопротивлении спирали около 30 Ом внутри трубки 2 поддерживается температура 60—70 °С. Всю систему через приемник 6 соединяют с вакуумным насосом. Между насосом и приемником устанавливают пустую склянку и поглотитель с натронной известью (на рисунке не показаны) для защиты масла насоса от окислов хлора и паров $HClO_4$.

Перегоняемую смесь ($HClO_4 + H_2SO_4$) приливают по каплям из воронки 4 с такой скоростью, чтобы время пребывания кислоты в трубе 2 составляло 15—20 с. В приемнике 6 собирается бесцветная безводная $HClO_4$.

Выход ~ 75%.

Примечания: 1. Безводную $HClO_4$ следует хранить *при охлаждении сухим льдом* в толстостенной склянке с пришлифованной пробкой и пришлифованным колпачком. Разумеется, все виды смазок для шлифов исключаются. В этих условиях (—78,5 °С) кислота довольно устойчива в течение нескольких недель, но и при этом выделяется некоторое количество газов. При переносе склянки с $HClO_4$ в теплое помещение пробку следует немедленно приоткрыть, иначе выделяющиеся газы могут разорвать сосуд.

2. Отработанную H_2SO_4 из приемника 1, содержащую $HClO_4$, выливают в холодную воду при энергичном перемешивании и раствор выливают в канализацию. Методика регенерации этой смеси не разработана.

КИСЛОТА ХЛОРНОВАТАЯ

Acidum chloricum — Chloric acid — Chlorsäure

$HClO_3$ — Мол. в. 84,46

Свойства

Кислота существует только в растворе. Водный раствор ее можно сконцентрировать в вакууме до пл. 1,282 г/см³ при 14,2 °С (что соответствует приблизительно составу $HClO_3 \cdot 7H_2O$ с 40,1%-ным содержанием $HClO_3$). При дальнейшем испарении в вакууме над конц. H_2SO_4 раствор постепенно разлагается с выделением зеленого газа; $HClO_4$ при этом не образуется. При достижении концентрации $HClO_3$ 51,8% (соответствует гидрату $HClO_3 \cdot 4,5H_2O$) внезапно начинается энергичное газовыделение.

Водные растворы кислоты довольно стойки на свету, но разлагаются при нагревании выше 40 °С. При —20 °С растворы $HClO_3$ различных концентраций загустевают, но не закристаллизовываются. Крепкий раствор кислоты имеет желтоватый цвет, разбавленный — бесцветный. Запах концентрированной кислоты, особенно при нагревании, острый, напоминающий HNO_3. Разбавленная кислота на холоду запаха не имеет. По силе $HClO_3$ равна HCl и HNO_3.

Приготовление

Раствор $HClO_3$ легко можно получить, действуя серной кислотой на раствор хлората бария *:

$$Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HClO_3$$

В раствор 322 г $Ba(ClO_3)_2$ в 500 мл кипящей воды медленно при перемешивании приливают горячий раствор 53,3 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) в 53,3 мл воды. Проверяют полноту осаждения [в незначительном количестве может остаться $Ba(ClO_3)_2$, но не H_2SO_4]. Смесь выдерживают 1 ч, затем декантируют большую часть прозрачного раствора, а остальную часть фильтруют. Получают около 660 мл раствора $HClO_3$ с концентрацией ~22%.

* Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г. Брауэра. Пер. с нем. М., Издатинлит, 1956, 895 с. См. с. 167.

КИСЛОТА ХЛОРНОВАТИСТАЯ

Acidum hypochlorosum	Hypochlorous acid	Unterchlorige Säure

HClO Мол. в. 52,46

Свойства

Кислота существует только в растворе. Концентрированный водный раствор кислоты окрашен в желтый цвет, разбавленный — бесцветен. Обладает чрезвычайно едким запахом. В темноте HClO разлагается медленно, разложение ускоряется с повышением температуры и концентрации раствора. На прямом солнечном свету происходит быстрое разложение (по данным некоторых авторов — в течение нескольких секунд). Разбавленные растворы относительно устойчивы.

HClO относится к слабым кислотам, константа диссоциации ее составляет $5 \cdot 10^{-8}$ при 20 °C.

Приготовление

1. Раствор HClO можно получить, действуя хлором на суспензию желтой окиси ртути в воде:

$$HgO + 2Cl_2 + H_2O = 2HClO + HgCl_2$$

В колбу емкостью 500 мл помещают 100 г HgO и 100 мл воды и при охлаждении льдом в реакционную смесь пропускают хлор (*под тягой*) через трубку, почти доходящую до дна колбы. Содержимое колбы встряхивают только в конце реакции, которая считается законченной, как только исчезнет HgO. Полученный водный раствор HClO отгоняют в вакууме от раствора $HgCl_2$ при 35—40 °C, предохраняя реакционную смесь и дистиллат от прямого солнечного света. Для удаления растворенного хлора через дистиллат пропускают струю CO_2.

2. Можно сначала в среде CCl_4 получить хлорноватистый ангидрид, а затем уже присоединить к нему воду:

$$HgO + 2Cl_2 = HgCl_2\downarrow + Cl_2O$$

$$Cl_2O + H_2O = 2HClO$$

В суспензию HgO в CCl_4 пропускают хлор (*под тягой*) до исчезновения HgO. После отделения осадка $HgCl_2$ раствор Cl_2O в CCl_4 обрабатывают ледяной водой.

Получается раствор HClO высокой концентрации (выше 50%), раствор довольно устойчив и практически свободен от Hg^{2+}, Cl^- и Cl_2.

КИСЛОТА ХЛОРСУЛЬФОНОВАЯ

Acidum chlorosulfonicum	Chlorsulphonic acid	Chlorsulfonsäure Monochlorschwefelsäure

HSO_3Cl Мол. в. 116,52

Свойства

Бесцветная, чрезвычайно едкая дымящая на воздухе жидкость. Пл. 1,766 г/см³ при 18 °C. Т. кип. 158, т. пл. —80 °C. Малоустойчива, с водой реагирует чрезвычайно бурно, образуя серную и соляную кислоты.

Приготовление

Хлорсульфоновую кислоту готовят из олеума и хлористого водорода:

$$H_2S_2O_7 + HCl = HSO_3Cl + H_2SO_4$$

В реторту, соединенную с приемником, охлаждаемым льдом, вносят (*под тягой*) продажную дымящую серную кислоту с содержанием SO_3 38—42% и пропускают сухой хлористый водород до полного насыщения. Образовавшуюся хлорсульфоновую кислоту отгоняют и дистиллат, обычно слабо окрашенный, очищают перегонкой. Почти вся кислота перегоняется при 148—158 °C. Перегонку следует проводить в приборе на шлифах *.

Выход почти 100%.

При перегонке необходимо соблюдать крайнюю осторожность. Работать следует в очках и резиновых перчатках. Не допускать соприкосновения HSO_3Cl *с органическими веществами!*

КИСЛОТА ЦИАНИСТОВОДОРОДНАЯ (КИСЛОТА СИНИЛЬНАЯ)

Acidum hydrocyanicum	Hydrocyanic acid Prussic acid	Cyanwasserstoffsäure

HCN Мол. в. 27,03

Свойства

Цианистоводородная кислота представляет собой водный раствор цианистого водорода.

Бесцветная легкоподвижная очень летучая жидкость с характерным запахом горького миндаля. Пл. 0,699 г/см³. Т. пл. —13,3, т. кип. 25,6 °C. Смешивается с водой, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. Кислоту следует хранить в разбавленном состоянии; водные растворы становятся более устойчивыми при добавлении 1 капли слабой неорганической кислоты на каждые 100 мл раствора. HCN очень слабая кислота, ее константа диссоциации $6{,}2 \cdot 10^{-10}$.

Цианистоводородная кислота *чрезвычайно ядовита. Вдыхание паров кислоты или попадание ее на царапину на коже грозит смертью.*

Приготовление

Обращение с HCN *требует очень большой осторожности. Работу следует проводить под сильной тягой.*

1. Синильную кислоту можно получить взаимодействием цианистого натрия (или калия) и серной кислоты:

$$2NaCN + H_2SO_4 = 2HCN\uparrow + Na_2SO_4$$

В круглодонную трехгорлую колбу *1* (рис. 36) емкостью 200 мл помещают 50 г 40—45%-ной H_2SO_4. Колбу закрывают резиновыми пробками, через которые вставляют капельную воронку *2*, мешалку *3* с ртутным затвором и газоотводную трубку *4*. Последнюю соединяют со змеевиковым холодильником. Из воронки медленно приливают раствор 20 г NaCN в 50—65 мл воды при непрерывном перемешивании реакционной смеси.

---

* При отсутствии прибора на шлифах HSO_3Cl можно перегонять из колбы Вюрца, вставляя отводную трубку колбы глубоко в форштосс холодильника (без пробки), а термометр подвешивая в горлышко колбы. Рант колбы прикрывают листом асбеста.

Реакция протекает с выделением тепла и большая часть HCN отгоняется в приемник. Когда кислота перестанет отгоняться, реакционную колбу подогревают горелкой, пока горло колбы станет горячим (признак испарения воды). Дистиллат собирают в охлаждаемую льдом небольшую колбу-приемник *6*, содержащую 5 г гранулированного $CaCl_2$, смоченного 2—3 каплями соляной кислоты (пл. 1,19). Приемник должен быть соединен с U-образной трубкой *7*, заполненной гранулированным $CaCl_2$. По окончании реакции (через 2 ч) трубку *7* соединяют с холодильником и приемником, охлаждаемым льдом (на рисунке не показаны), трубку погружают в теплую (30—33 °C) воду и, нагревая колбу *6*, перегоняют HCN.

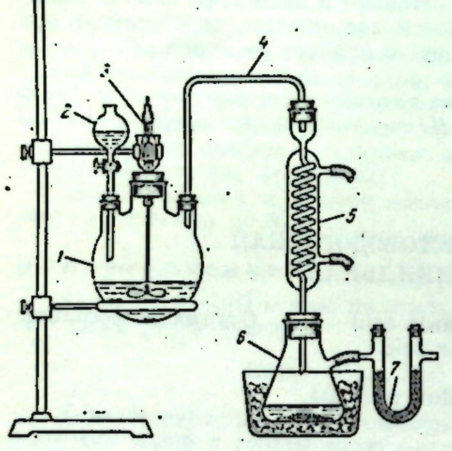


Рис. 36. Схема прибора для получения HCN:

1 — реакционная колба; *2* — капельная воронка; *3* — мешалка с ртутным затвором; *4* — газоотводная трубка; *5* — змеевиковый холодильник; *6* — приемник; *7* — U-образная трубка с $CaCl_2$.

Метод позволяет получить кислоту, содержащую следы HCl, предохраняющие HCN от разложения. Выход зависит от качества NaCN и составляет ~ 90%.

2. Безводную кислоту (цианистый водород) можно получить разложением $K_4Fe(CN)_6$ серной кислотой:

$$K_4[Fe(CN)_6] + 2H_2SO_4 = H_4[Fe(CN)_6] + 2K_2SO_4$$

$$3H_4[Fe(CN)_6] = Fe_3C + 5C + 3N_2\uparrow + 12HCN$$

Процесс проводят в приборе, изображенном на рис. 37.

Круглодонную колбу *1* соединяют с предохранительным ртутным затвором *2*. В пробку колбы вставляют отрезок стеклянной трубки *3* (диаметром 10 мм и длиной 40 см), служащей обратным холодильником, и при помощи трубки *4* колбу соединяют с четырьмя U-образными трубками *5* и *6*,

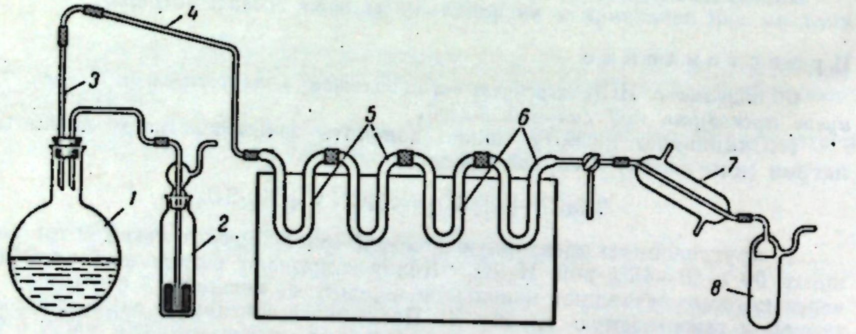


Рис. 37. Прибор для получения HCN:

1 — реакционная колба; *2* — предохранительный ртутный затвор; *3* — воздушный холодильник; *4* — соединительная трубка; *5* — трубка с $CaCl_2$; *6* — трубки с P_2O_5; *7* — холодильник; *8* — приемник.

которые погружают в водяную баню с температурой 40 °C. Трубки *5* заполняют прокаленным $CaCl_2$, а трубки *6* — P_2O_5. Через трехходовой кран к си-

стеме присоединяют холодильник *7* и приемник *8*. Трехходовой кран служит для сброса газовой смеси в вытяжной канал в случае необходимости.

В колбу *1* вносят 200 г грубо измельченного $K_4[Fe(CN)_6]\cdot3H_2O$ и охлажденный раствор 160 г H_2SO_4 (пл. 1,84) в 180 мл воды и реакционную смесь слегка нагревают (до 40—50 °C). Выделяющийся газ осушается в трубках *5* и *6* и, конденсируясь, собирается в приемнике *8*, охлаждаемом смесью льда и соли (~ —10 °C) *.

КИСЛОТА ЩАВЕЛЕВАЯ

Acidum oxalicum — Oxalic acid — Oxalsäure

$H_2C_2O_4\cdot2H_2O$ Мол. в. 126,07

Свойства

Бесцветные кристаллы в форме призм. При выдерживании над конц. H_2SO_4 или при нагревании выше 30 °C теряют кристаллизационную воду; около 100 °C реактив полностью обезвоживается. Гидрат хорошо растворим в воде и этиловом спирте (19% при 20 °C) труднее в диэтиловом эфире (1,4% при 20 °C). Пл. 1,653 г/см³.

Безводная кислота, полученная возгонкой, представляет собой игольчатые весьма гигроскопичные кристаллы, плавящиеся при 180 °C и разлагающиеся выше этой температуры на CO, CO_2 и H_2O. Хорошо растворима в диэтиловом эфире (19% при 20 °C).

$H_2C_2O_4$ довольно сильная кислота, ее константы диссоциации при 25 °C: $K_1 = 5{,}6\cdot10^{-2}$, $K_2 = 5{,}4\cdot10^{-5}$.

Приготовление

1. Щавелевую кислоту можно получить окислением сахарозы азотной кислотой.

В колбе с обратным холодильником кипятят 500 г сахарозы с 2,5 л HNO_3 (пл. 1,25) до прекращения выделения окислов азота. Затем заменяют обратный холодильник прямым, отгоняют воду и HNO_3 до тех пор, пока в колбе останется 800—900 мл жидкости, и остаток охлаждают. Выделившуюся щавелевую кислоту отсасывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают ** из горячей воды (для очистки от NO_3^-). Для этого 100 г $H_2C_2O_4\cdot2H_2O$ растворяют в 150 мл горячей воды, фильтруют, охлаждают до 20 °C (*не ниже!*) и сразу же отсасывают на воронке Бюхнера. Кристаллы промывают 20 мл холодной воды.

Выход 70 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Щавелевую кислоту реактивной чистоты можно получить очисткой технического продукта.

Растворяют при нагревании 250—260 г $H_2C_2O_4\cdot2H_2O$ (техн.) в 500—600 мл воды. В раствор приливают 0,5 мл H_2SO_4 и раствор $Ba(OH)_2$ до полного осаждения SO_4^{2-}. При этом осадок $BaSO_4$ увлекает с собой примесь Pb^{2+}. Раствор испытывают на SO_4^{2-} (проба с $BaCl_2$) и на Ba^{2+} (проба с H_2SO_4); при обнаружении этих ионов к раствору прибавляют по каплям H_2SO_4 или раствор $BaCl_2$.

После осаждения SO_4^{2-} и Ba^{2+} раствор нагревают, оставляют на 8—10 ч и фильтруют. Фильтрат упаривают (при 80—85 °C) до плотности 1,1

* Для получения HCN высокой степени чистоты сырой продукт подвергают фракционной дистилляции (Раппопорт Ф. М., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения чистых газов. М., Госхимиздат, 1963, 419 с. См. с. 253).

** При перекристаллизации щавелевой кислоты для особо ответственных целей (определение атомных весов) применяют платиновую посуду.

и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из воды.

Выход 90 г (36%).

3. Для получения безводной $H_2C_2O_4$ кристаллическую кислоту растирают в тонкий порошок, высушивают в тонком слое 2 ч в сушильном шкафу на глиняных или эмалированных тарелках при 98—99 °С и охлаждают в вакуум-эксикаторе над прокаленным $CaCl_2$.

Получают 69—70 г безводной кислоты из 100 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

КОБАЛЬТ(II) АЗОТНОКИСЛЫЙ [КОБАЛЬТ(II) НИТРАТ]

Cobaltum nitricum	Cobalt nitrate	Kobaltnitrat Kobaltonitrat

$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Мол. в. 291,03

Свойства

Красные призматические или (при кристаллизации из сильно пересыщенных растворов) пластинчатые кристаллы моноклинной системы. Пл. 1,87 г/см³. Во влажном воздухе реактив расплывается. При выдерживании над конц. H_2SO_4 теряет одну молекулу воды. При нагревании плавится около 55 °С с частичной потерей воды, затем полностью обезвоживается и, наконец, распадается с образованием закиси кобальта CoO.

Хорошо растворим в воде (49,7% безводной соли при 18 °С), этиловом спирте и ацетоне.

Приготовление*

1. Препарат квалификации ч. д. а. «без никеля» можно получить растворением окиси кобальта в азотной кислоте:

$$2Co_2O_3 + 8HNO_3 = 4Co(NO_3)_2 + O_2\uparrow + 4H_2O$$

В горячий (75—85 °С) раствор 525 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,40) в 750 мл воды вносят (*под тягой*) небольшими порциями 300 г Co_2O_3 («без никеля», приготовление см. в разд. «Кобальт(III) окись»). Когда реакция почти прекратится, приливают 12—18 мл формалина (порциями по 2—3 мл), при этом раствор постепенно становится прозрачным. Нагревают еще 30 мин и горячий раствор фильтруют. Фильтрат упаривают (*под тягой*) до появления кристаллической пленки, затем охлаждают до 5—10 °С. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой (40—50 мл) и сушат, постепенно повышая температуру до 35—45 °С, в стеклянной или фарфоровой чашке до тех пор, пока кристаллы перестанут прилипать к стеклянной палочке.

Выход ~ 500 г.

Маточный раствор подкисляют азотной кислотой (из расчета 15—20 мл HNO_3 на 1 л), упаривают и кристаллизуют, как указано выше. Если получаемые кристаллы недостаточно чисты, их перекристаллизовывают из равного по массе количества воды. Получают еще 200—250 г препарата.

2. Препарат ч. д. а. «без никеля» можно получить также из гидроокиси кобальта(II) и азотной кислоты:

$$Co(OH)_2 + 2HNO_3 = Co(NO_3)_2 + 2H_2O$$

Из 150 г Со получают $Co(OH)_2$ квалификации ч. д. а. «без никеля» (приготовление см. в разд. «Кобальт(II) гидроокись», п. 2) и растворяют его в HNO_3 (х. ч., пл. 1,40); кислоту приливают медленно при перемешивании

* О получении солей кобальта высокой чистоты см. Горштейн Г. И., Куманева Г. А., Кифарова И. А. Труды ИРЕА, 1963, т. 25, с. 104.

до слабокислой реакции на конго красный (расходуется 310—325 мл кислоты). Раствор нагревают до 70—80 °С, добавляют при перемешивании 5 мл 30%-ной H_2O_2 для восстановления образующегося в небольших количествах $Co(OH)_3$, фильтруют горячим и оставляют кристаллизоваться при комнатной температуре. Кристаллы отфильтровывают и без сушки немедленно переносят в плотно закрывающуюся банку.

Выход ~ 450 г. Из маточного раствора получают еще некоторое количество менее чистого препарата.

КОБАЛЬТ(III)ГЕКСАММИНОХЛОРИД

—	Cobalt hexaammindichloride	Hexamminokobalti-chlorid

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ Мол. в. 267,47

Свойства

Оранжевые кристаллы моноклинной системы, пл. 1,7016 г/см³.

Приготовление

Метод основан на окислении Co^{2+} в аммиачном растворе кислородом *:

$$4CoCl_2 + 4NH_4Cl + 20NH_3 + O_2 = 4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 2H_2O$$

В 100 мл воды вносят 120 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и 80 г NH_4Cl, смесь перемешивают до растворения большей части солей, затем добавляют 2 г активного угля и 250 мл водного аммиака (пл. 0,91). Через смесь при помощи трубки диаметром 10 мм барботируют воздух в течение 3—4 ч, пока красная окраска раствора не изменится на желтовато-бурую. Затем осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера и к фильтрату добавляют раствор 8—15 мл HCl (пл. 1,19) в 750 мл воды; реакция смеси должна быть кислой.

Смесь нагревают до полного растворения (при добавлении HCl могло выпасть некоторое количество осадка комплекса), фильтруют раствор горячим и добавляют к фильтрату 200 мл HCl (пл. 1,19). Выпавший кристаллический осадок комплекса медленно охлаждают до 0 °С, отфильтровывают, промывают 60%-ным, затем 95%-ным этиловым спиртом и сушат при 80—100 °С.

Выход 115 г (85%).

КОБАЛЬТ(II) ГИДРООКИСЬ (КОБАЛЬТ ГИДРАТ ЗАКИСИ)

Cobaltum oxydulatum hydricum	Cobalt hydroxide	Kobaltohydroxid Kobalthydroxydul

$Co(OH)_2$ Мол. в. 92,95

Свойства

Аморфный $Co(OH)_2$ представляет собой розово-красный порошок. Медленно окисляется на воздухе до $Co(OH)_3$ и при этом принимает бурую окраску. Кристаллический $Co(OH)_2$ — темно-фиолетовый порошок, состоящий из микроскопических полихроматических призм. Устойчив на воздухе.

* В кн: Неорганические синтезы. Пер. с англ., под ред. Д. И. Рябчикова. Вып. II. М., Издатинлит, 1951, См. с. 211.

Пл. 3,597 г/см³. Нерастворим в воде (ПР = $2\cdot10^{-15}$ для свежеосажденного гидрата, ПР = $2\cdot10^{-16}$ для «постаревшего» препарата). Хорошо растворим в кислотах, несколько растворим в горячих концентрированных растворах щелочей.

Приготовление

1. Гидроокись кобальта(II) можно получить при действии щелочей на растворы солей Co^{2+}:

$$CoSO_4 + 2NaOH = Co(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$$

Горячий насыщенный раствор 100 г $CoSO_4\cdot7H_2O$ (ч.) осаждают раствором 42 г NaOH (ч.) в 60 мл воды. Осаждение рекомендуется проводить в высоком цилиндре (для лучшего последующего отстаивания реакционной жидкости). Образующаяся вначале основная соль сине-фиолетового цвета быстро переходит при нагревании на водяной бане в розовато-красный $Co(OH)_2$. Отстоявшийся осадок промывают несколько раз водой декантацией, затем отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод и сушат в вакуум-эксикаторе над конц. H_2SO_4.

2. Гидроокись кобальта(II) можно получить, исходя из металлического кобальта, переводя его в $Co(NO_3)_2$ и далее в $Co(OH)_2$:

$$3Co + 8HNO_3 = 3Co(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$Co(NO_3)_2 + 2NH_4OH = Co(OH)_2\downarrow + 2NH_4NO_3$$

В фарфоровую чашку емкостью 1 л вносят (*под тягой*) 150 г металлического кобальта, 250—300 мл воды, смесь нагревают до 60—70 °С и небольшими порциями в течение нескольких часов приливают 375 мл HNO_3 (техн. пл. 1,40), пополняя испаряющуюся воду. По окончании растворения избыток металла удаляют, добавляют $CoCO_3$ до нейтрализации и затем еще некоторое количество для осаждения железа. Раствор нагревают при 60—70 °С 2—3 ч, фильтруют и разбавляют равным объемом воды.

Приливают 45 мл полученного раствора [содержит около 25 г $Co(NO_3)_2\cdot6H_2O$] к 250 мл теплого 2%-ного NH_4OH (ч. д. а.); раствор приливают при постоянном перемешивании небольшими порциями и через такие промежутки времени, чтобы образующийся сначала синий осадок успел перейти в фиолетовый, а затем в бело-розовый осадок $Co(OH)_2$. При этом примесь никеля и часть кобальта остаются в растворе в виде комплексов типа $[Me(NH_3)_6](NO_3)_2$. Потери кобальта составляют 8—12%. Маточный раствор отделяют с помощью сифона, к осадку прибавляют 2%-ный NH_4OH и раствор $Co(NO_3)_2$ (те же количества) и опять отделяют раствор от осадка. Эти операции повторяют еще 4 раза. Затем осадок промывают декантацией 2—3 раза, фильтруют и промывают водой до нейтральной реакции промывных вод. Полученный $Co(OH)_2$ быстро оседает и хорошо фильтруется.

При однократном осаждении $Co(OH)_2$ содержание примеси никеля уменьшается в 10—12 раз, поэтому при применении металлического кобальта, содержащего 0,3% Ni, получается препарат квалификации ч. д. а. «без никеля». Если металл имеет более высокое содержание никеля, то полученный $Co(OH)_2$ необходимо растворить в HNO_3 и вторично провести осаждение аммиаком, как указано выше.

КОБАЛЬТ ДВУХХЛОРИСТЫЙ [КОБАЛЬТ(II) ХЛОРИД]

Cobaltum chloratum	Cobalt chloride	Kobaltochlorid Kobaltchlorür

$CoCl_2$ Мол. в. 129,84
$CoCl_2\cdot6H_2O$ Мол. в. 237,93

Свойства

Безводный $CoCl_2$ — светло-синий порошок, пл. 3,356 г/см³. Т. пл. 724, т. кип. 1053 °С. Растворим в этиловом спирте, ацетоне, бензонитриле, пиридине, хинолине и пиперидине. Жадно поглощает воду, образуя гидрат $CoCl_2\cdot6H_2O$; реакция сопровождается разогреванием.

Гидрат $CoCl_2\cdot6H_2O$ — красные кристаллы моноклинной системы, устойчивые при комнатной температуре. При нагревании соль синеет, при охлаждении на влажном воздухе принимает прежний цвет. Пл. 1,924 г/см³. Т. пл. 86 °С. При 30—35 °С кристаллы начинают выветриваться и при этом мутнеют. При нагревании до 45—52 °С в течение 4 ч реактив почти полностью переходит в $CoCl_2\cdot4H_2O$. Очень хорошо растворим в воде (34,9% безводной соли при 20 °С), растворим в этиловом спирте (23,7% $CoCl_2$ при 20 °С). В проходящем свете раствор имеет синий цвет, в отраженном — серый.

Приготовление

1. Для получения препарата реактивной чистоты «без никеля» $CoCl_2$ окисляют кислородом в присутствии NH_4OH и NH_4Cl и полученный аммиакат кобальта (никель при этом остается в растворе) прокаливают:

$$4CoCl_2 + 4NH_4Cl + 16NH_4OH + O_2 = 4[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 18H_2O$$

$$6[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 = 6CoCl_2 + 6NH_4Cl\uparrow + N_2\uparrow + 22NH_3\uparrow$$

Растворяют 150 г $CoCl_2\cdot6H_2O$ (техн.) и 150 г NH_4Cl (техн.) в 600 мл воды, приливают 450 мл NH_4OH (пл. 0,91) и через раствор продувают сильную струю воздуха в течение 6—8 ч. Затем прибавляют 150 г $(NH_4)_2CO_3$ и снова продувают воздух 6—8 ч, постепенно нагревая раствор до 90 °С.

Раствор упаривают (*под тягой*) на водяной бане, добавляют соляную кислоту (пл. 1,19) до сильнокислой реакции на лакмус (80—120 мл), снова упаривают и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы аммиаката отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 2 раза разбавленной (1:4) соляной кислотой (ч. д. а.) по 25 мл и сушат на листе стекла 10—12 ч при 30—45 °С.

В маточный раствор приливают 150 мл NH_4OH (пл. 0,91) и через раствор продувают воздух сначала на холоду, затем, добавив 30 г $(NH_4)_2CO_3$, при нагревании, как описано выше. Далее раствор упаривают, подкисляют соляной кислотой и снова упаривают до образования толстой кристаллической пленки. Кристаллы отсасывают и промывают. Всего получается 150—170 г комплексной соли. Для окончательной очистки ее перекристаллизовывают. Растворяют 150 г соли в 1500 мл воды и 150 мл NH_4OH (пл. 0,91), кипятят 5 мин и фильтруют. К фильтрату добавляют 120 мл соляной кислоты (ч. д. а., пл. 1,19) и фильтрат упаривают до образования толстой кристаллической пленки. По охлаждении кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 2 раза по 25 мл разбавленной (1 : 4) соляной кислотой (ч. д. а.) и сушат на листе стекла при 30—45 °С. Общий выход перекристаллизованной соли 155 г.

Комплексную соль помещают в фарфоровую чашку и нагревают (*под тягой*) на песочной бане с сильным обогревом. Когда масса расплавится, ее хорошо перемешивают. Постепенно содержимое чашки затвердевает в крупные куски. Последние измельчают до размера 4—5 мм и снова прокаливают примерно при 400 °С до прекращения выделения белого дыма. Далее растирают массу в порошок и продолжают прокаливать до прекращения выделения белого дыма.

Охлажденный порошок безводного $CoCl_2$ растворяют в 50 мл горячей воды. Раствор фильтруют, подкисляют 0,5 мл HCl (ч. д. а., пл. 1,19), упаривают до образования кристаллической пленки и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера. Из маточного раствора можно получить еще некоторое количество препарата, обычно соответствующего реактиву квалификации ч. д. а.

2. Препарат можно получить растворением Co_2O_3 или $Co(OH)_2$ в соляной кислоте:

$$Co_2O_3 + 6HCl = 2CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O$$

14 Заказ 812

Методика получения препарата квалификации ч. д. а. «без никеля» следующая.

В 1 л соляной кислоты (ч. д. а., пл. 1,19) приливают 400 мл воды и постепенно при перемешивании вносят 120 г Co_2O_3 «без никеля» (приготовление см. в разд. «Кобальт(III) окись»). Смесь нагревают на водяной бане и небольшими порциями добавляют еще 230 г Co_2O_3. Полученный раствор фильтруют. В фильтрат приливают 10 мл HCl, упаривают до образования тонкой кристаллической пленки и охлаждают. Выпавшие кристаллы $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ измельчают, промывают 100 мл воды, отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на стекле 3—4 ч при 35—45 °C, перемешивая, до получения сухих рассыпчатых кристаллов.

При работе в большом масштабе и при использовании маточных растворов общий выход препарата может быть доведен до 98%.

3. Безводный двухлористый кобальт можно получить * следующим образом.

В фарфоровую трубку, установленную в наклонно поставленной трубчатой печи, помещают $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и нагревают его в токе сухого хлористого водорода при температуре не выше 250 °C. Выделяющаяся вода, растворяющая часть $CoCl_2$ (и HCl), стекает в приемник. Перед извлечением препарата из трубки последнюю необходимо прогреть по всей длине для удаления следов влаги ($CoCl_2$ чрезвычайно гигроскопичен). Препарат рекомендуется хранить в вакуумированном сосуде.

КОБАЛЬТ(III) ОКИСЬ (КОБАЛЬТ ОКИСЬ)

Cobaltum oxydatum	Cobalt trioxide	Kobaltioxid

Co_2O_3 Мол. в. 165,86

Свойства

Темно-коричневый порошок, пл. 5,18 г/см³. Около 600 °C переходит в Co_3O_4, при 1300 °C диссоциирует дальше, образуя $4CoO \cdot Co_2O_3$ и, наконец, CoO. Практически нерастворим в воде.

Приготовление**

1. Для получения препарата реактивных квалификаций «без никеля» и «без серы» сначала удаляют из исходной соли Co^{2+} примесь SO_4^{2-}, затем соль переводят в комплексный аммиакат Co^{3+} обработкой аммиаком и NH_4Cl при одновременном окислении кислородом и, наконец, кипячением с водой аммиакат кобальта переводят в Co_2O_3:

$$4CoCl_2+4NH_4Cl+16NH_4OH+O_2=4[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2\downarrow+18H_2O$$

$$2[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2+3H_2O=Co_2O_3\downarrow+4NH_3\uparrow+6NH_4Cl$$

В фарфоровой чашке растворяют при нагревании на водяной бане 117 г $Co(OH)_2$ в 420 мл HCl (техн.). В раствор вносят 300 г NH_4Cl и 800 мл воды и затем нейтрализуют водным аммиаком до слабокислой реакции. Раствор нагревают, приливают 10%-ный раствор $BaCl_2$ до полного осаждения примеси SO_4^{2-}, нагревают 1 ч и оставляют на ночь. Раствор фильтруют в склянку емкостью 2 л, добавляют 400 мл NH_4OH (пл. 0,91) и пропускают в течение 4—6 ч сильную струю воздуха для окисления Co^{2+}. Затем добавляют еще 60 мл NH_4OH, нагревают до 80—95 °C и пропускают воздух при этой температуре еще 1—1,5 ч. После этого раствор переливают в фарфоровую чашку, нагревают 1 ч на водяной бане, приливают 250 мл HCl (ч. д. а., пл. 1,19) и оставляют на ночь.

Выпавший осадок аммиаката кобальта дважды взбалтывают с разбавленной (1 : 2) соляной кислотой (ч. д. а.), жидкость декантируют, осадок отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 25 мл соляной кислоты (1 : 2). Выход аммиаката около 250 г (75%).

В фарфоровой чашке нагревают (*под тягой*) до кипения 1500—1600 мл воды, затем вносят 180 мл NH_4OH (ч. д. а., пл. 0,91) и 200 г полученного аммиаката кобальта. Смесь энергично кипятят 10—15 мин при перемешивании и фильтруют. Фильтрат кипятят возможно энергичнее до полного удаления аммиака (около 4 ч), опустив в чашку несколько кусочков пористого фарфора для равномерного кипения. Смеси с осадком Co_2O_3 дают отстояться, затем жидкость декантируют и осадок промывают 15 раз горячей водой (всего около 500 мл) до очень слабой реакции промывных вод на Cl^- (проба с $AgNO_3$). Затем к осадку приливают 100 мл NH_4OH (ч. д. а., пл. 0,91), перемешивают 1 ч, добавляют 200 мл горячей воды и снова перемешивают еще 30 мин. Операцию промывания осадка водным аммиаком повторяют 3 раза. Наконец, осадок отсасывают на воронке Бюхнера, сушат при 80—100 °C и переносят в горячую банку с притертой пробкой.

Выход ~80 г. Препарат содержит менее 0,0005% SO_4^{2-} и 0,01% Ni.

2. Препарат квалификации ч. д. а. «без никеля» можно получить также, прокаливая $Co(OH)_2$ квалификации ч. д. а. «без никеля» (приготовление см. в разд. «Кобальт(II) гидроокись» п. 1) в фарфоровой чашке в электропечи при 350—370 °C в течение 4—5 ч. Важно точно соблюдать температурный режим.

Выход почти 100%.

КОБАЛЬТ(II) СЕРНОКИСЛЫЙ [КОБАЛЬТ(II) СУЛЬФАТ]

Cobaltum sulfuricum	Cobalt sulphate	Kobaltosulfat Kobaltsulfat

$CoSO_4$ Мол. в. 151,99

$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ Мол. в. 281,10

Свойства

Безводный $CoSO_4$ — красный кристаллический порошок, пл. 3,71 г/см³. В воде растворяется чрезвычайно медленно. Выше 700 °C разлагается с выделением SO_3.

Кристаллогидрат $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ — розово-красные кристаллы моноклинной системы, изоморфные с сернокислым железом $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Пл. 1,924 г/см³. Т. пл. 96,8 °C. На воздухе реактив устойчив, при нагревании до 420 °C теряет воду и мутнеет. Хорошо растворим в воде (26,6% безводной соли при 20 °C) и метиловом спирте.

Приготовление

1. Кристаллогидрат препарата можно получить, растворяя окись кобальта (III) в серной кислоте, незначительное количество оставшегося Co_2O_3 восстанавливают формалином:

$$2Co_2O_3+4H_2SO_4=4CoSO_4+O_2\uparrow+4H_2O$$

$$Co_2O_3+HCOH+2H_2SO_4=2CoSO_4+HCOOH+2H_2O$$

В фарфоровую чашку наливают раствор 200 мл H_2SO_4 (ч. д. а., пл. 1,84) в 1300 мл воды, нагревают до 90—98 °C и вносят (*под тягой*) небольшими порциями 300 г Co_2O_3. По окончании бурного периода реакции приливают

* Рябчиков Д. И., Шульман В. М. ЖПХ, 1934, т. 7, с. 1162.

** О получении Co_2O_3 высокой чистоты см. Горштейн Г. И., Куманева Г. А., Кифаров И. А. Труды ИРЕА, 1963, т. 25, с. 104.

27 мл формалина порциями по 1—2 мл, при этом раствор становится совершенно прозрачным. Его фильтруют, (возможны механические примеси), фильтрат упаривают до образования кристаллической пленки и охлаждают до 5—10 °С. Выпавшие кристаллы растирают, отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на стеклянном листе при 35—45 °С, часто перемешивая, до получения рассыпчатой массы.

Выход 500—600 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Маточный раствор (600—700 мл) упаривают и кристаллизуют, как описано выше. Если полученные кристаллы загрязнены, их (200—300 г) перекристаллизовывают из 300—450 мл воды, в этом случае обычно получается препарат квалификации ч.

Для получения препарата квалификации «без никеля» следует применять Co_2O_3 «без никеля».

2. Технический препарат очищают следующим образом.

Растворяют 60 г $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ в 200 мл воды и фильтруют. Фильтрат упаривают до образования кристаллической пленки и охлаждают водой при перемешивании. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе. Маточный раствор упаривают и получают еще некоторое количество препарата.

Выход 50—52 г (80—85%).

3. Для получения безводного $CoSO_4$ водную соль $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ вносят в расплавленный сернокислый аммоний и, осторожно прокаливая, удаляют воду и $(NH_4)_2SO_4$.

КОБАЛЬТ ТРЕХФТОРИСТЫЙ [КОБАЛЬТ(III) ФТОРИД]

Cobaltum sesquifluoratum	Cobalt trifluoride	Kobalttrifluorid

CoF_3 Мол. в. 115,93

Свойства

Светло-коричневый аморфный порошок, пл. 3,88 г/см³. При нагревании реактива до 250 °С в токе CO_2 начинает выделяться F_2, а при 350 °С CoF_3 полностью превращается в CoF_2.

Очень сильный окислитель и фторирующий агент; в качестве последнего он широко применяется, в частности, в органическом синтезе.

Приготовление

Трехфтористый кобальт можно получить путем обработки $CoCl_2$ или Co_2O_3 фтором:

$$2CoCl_2+5F_2=2CoF_3+4ClF\uparrow$$

$$2Co_2O_3+6F_2=4CoF_3+3O_2\uparrow$$

Работу следует проводить под тягой с соблюдением мер предосторожности, необходимых при обращении с фтором.

В фарфоровой чашке нагревают на песочной бане 50 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ до полного обезвоживания (переход красной окраски соли в темно-синюю или черную); частичное разложение гидрата до CoO и Co_2O_3 не вредит.

Горячий $CoCl_2$ быстро растирают в нагретой фарфоровой ступке, переносят в большую никелевую лодочку, которую помещают в никелевую или медную трубу-реактор, нагреваемую в трубчатой печи. Через реактор пропускают ток F_2, нагревая реактор до 250 °С. После введения около 20 г фтора в отходящей газовой смеси проверяют наличие Cl_2. Для этого газовую смесь 1 мин пропускают в раствор щелочи, затем подкисляют HNO_3 и добавляют $AgNO_3$, при отсутствии Cl_2 в растворе не должен выпадать осадок AgCl. При отрицательной реакции на Cl_2 реакционную смесь нагревают

в токе фтора еще 3 ч. Затем печь охлаждают, вытесняют фтор сухим азотом и быстро переносят CoF_3 в герметически закрывающуюся стальную банку, заполненную сухим азотом.

Выход 20—23 г (90—95%).

КОБАЛЬТ(II) УГЛЕКИСЛЫЙ [КОБАЛЬТ(II) КАРБОНАТ]

Cobaltum carbonicum	Cobalt carbonate	Kobaltokarbonat Kobaltkarbonat

$CoCO_3$ Мол. в. 118,94

Свойства

Свежеосажденный $CoCO_3$ представляет собой красновато-розовый порошок, постепенно переходящий в микроскопические призматические кристаллы. Пл. 4,13 г/см³. В воде $CoCO_3$ практически нерастворим (ПР $= 8 \cdot 10^{-13}$).

Приготовление

1. Препарат можно получить осаждением из растворов солей Co^{2+}:

$$CoCl_2+Na_2CO_3=2NaCl+CoCO_3\downarrow$$

В нагретый до 40—50 °С раствор 225 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч.) в 600 мл воды приливают тонкой струей при непрерывном перемешивании горячий раствор 300 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (ч.) в 250 мл воды. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают большим количеством воды до удаления Cl^- и сушат при 50—60 °С. Сухие комочки препарата растирают и просеивают через тонкое сито.

Выход ~95 г (~90%). Полученный препарат содержит примесь основной углекислой соли.

2. Чистый препарат без примеси основного карбоната можно получить, осаждая углекислый кобальт из азотнокислой соли:

$$Co(NO_3)_2+2NaHCO_3=CoCO_3\downarrow+2NaNO_3+CO_2\uparrow+H_2O$$

В концентрированный раствор 100 г $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ приливают насыщенный раствор 35 г $NaHCO_3$. Осаждение проводят в плотно закупоренном сосуде, чтобы CO_2 не улетучивался.

Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают до нейтральной реакции промывных вод и сушат при 35—40 °С.

Выход 75—77 г (95—98%).

КОБАЛЬТ(II) УКСУСНОКИСЛЫЙ [КОБАЛЬТ(II) АЦЕТАТ]

Cobaltum aceticum	Cobalt acetate	Kobaltacetat

$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ Мол. в. 249,08

Свойства

Темно-красные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Пл. 1,705 г/см³.

Приготовление

Препарат получают растворением $CoCO_3$ в уксусной кислоте:

$$CoCO_3+2CH_3COOH=Co(CH_3COO)_2+CO_2\uparrow+H_2O$$

В горячий раствор 400 г 50%-ной CH_3COOH (ч.) в 200 мл воды постепенно вносят 190 г $CoCO_3$. Реакция полученного раствора на конго красный должна быть слабокислой. Раствор фильтруют, охлаждают и выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера. Маточный раствор упаривают до начала кристаллизации, охлаждают и получают дополнительное количество препарата.

КРАХМАЛ РАСТВОРИМЫЙ

Amylum solubile	Starch	Stark

Свойства

Препарат представляет собой тонкий белый порошок, растворимый в горячей воде.

Приготовление

В стакан емкостью 1 л наливают 350 мл соляной кислоты (ч. д. а., пл. 1,06) пускают в ход механическую мешалку и постепенно вносят 450—500 г продажного крахмала, температура раствора должна быть не выше 25 °С. При этом происходит разрушение оболочки крахмальных зерен. Крахмал обрабатывают соляной кислотой 10—12 ч и затем проверяют крахмал на растворимость: проба (1 г) должна растворяться в 100 мл дистиллированной воды, образуя прозрачный раствор. После этого крахмал промывают декантацией холодной водой до нейтральной реакции на конго красный и сушат при температуре не выше 25 °С (иначе крахмал теряет растворимость).

Выход 400—500 г (в зависимости от содержания влаги).

КРЕМНИЙ ДВУОКИСЬ (КРЕМНЕВЫЙ АНГИДРИД, КРЕМНЕЗЕМ)

Acidum silicicum anhydricum	Silica, Silicon dioxide	Kieselsäure anhydrische

SiO_2 Мол. в. 60,08

Свойства

Белый аморфный порошок или бесцветные кристаллы гексагональной системы. Пл. 2,20—2,65 г/см³. Т. пл. 1500—1710, т. кип. 2230—2600 °С (такие расхождения в значениях физических констант объясняются тем, что они относятся к различным модификациям SiO_2).

Реактив растворим в воде, растворим во фтористоводородной кислоте и растворах щелочей.

Приготовление

1. Водную кремневую кислоту прокаливают в фарфоровом или платиновом тигле при 900—1000 °С до постоянной массы.

2. Пригодный для многих целей порошок SiO_2 можно получить измельчением природного кварца или горного хрусталя.

Грубоизмельченный образец кварца нагревают в платиновом тигле до 1100—1200 °С и быстро высыпают его в холодную воду. Полученный порошок SiO_2 отфильтровывают, сушат и прокаливают при 200—300 °С.

3. Довольно чистый SiO_2 можно приготовить из чистого кварцевого песка (белого). Для этого его кипятят 2 ч с HCl (ч., пл. 1,12), затем отфильтровывают и сушат при 105—120 °С.

ЛИТИЙ АЛЮМОГИДРИД (ЛИТИЙ-АЛЮМИНИЙ ГИДРИД, ЛИТИЙ АЛАНАТ)

—	Lithium aluminium hydride	Lithiumaluminiumhydrid

$LiAlH_4$ Мол. в. 37,95

Свойства

Белый порошок, пл. 0,917 г/см³. Растворим в диэтиловом эфире. При нагревании в вакууме до 125 °С разлагается на LiH, Al и H_2. С водой бурно реагирует с выделением H_2 и образованием гидроокисей. Сильнейший восстановитель, например, восстанавливает CO_2 до метилового спирта.

Приготовление

Препарат получают по методике, основанной на взаимодействии гидрида лития с хлористым алюминием в эфирном растворе *:

$$4LiH + AlCl_3 = LiAlH_4 + 3LiCl$$

Реакция имеет некоторый индукционный период, в присутствии же бромистого алюминия начинается сразу и протекает спокойно.

Предварительно подготавливают реагенты.

Гидрид лития (90—95% LiH) размельчают в фарфоровой мельнице и просеивают через сито, отбирая фракцию 80 меш. Безводные хлористый алюминий и бромистый алюминий желательно перегнать в присутствии металлического алюминия. Диэтиловый эфир «для наркоза» сушат 6—7 суток над $CaCl_2$ и 3 суток над металлическим Na.

Реакцию проводят в четырехгорлой колбе, снабженной капельной воронкой, обратным холодильником, термометром и мешалкой с ртутным затвором. В реакционную колбу вносят 18 г LiH и 50 мл диэтилового эфира и при 18—20 °С в течение 30 мин из капельной воронки прибавляют раствор 5 г $AlBr_3$ в 40 мл диэтилового эфира. Полученную суспензию перемешивают несколько минут и затем в течение 4 ч из капельной воронки прибавляют раствор 50 г $AlCl_3$ в 150 мл эфира. Суспензию фильтруют в колбу Вюрца под давлением сухого азота через пористый стеклянный фильтр № 3 и отгоняют эфир на водяной бане, затем под вакуумом при 70 °С в течение 4 ч **.

Получается ~14 г (~90%) препарата с содержанием 90% $LiAlH_4$.

ЛИТИЙ СЕРНОКИСЛЫЙ (ЛИТИЙ СУЛЬФАТ)

Lithium sulfuricum	Lithium sulphate	Lithiumsulfat

$Li_2SO_4 \cdot H_2O$ Мол. в. 127,95

Свойства

Бесцветные кристаллы моноклинной системы, пл. 2,06 г/см³. Реактив растворим в воде (25,7% безводной соли при 20 °С), нерастворим в этиловом спирте.

Безводный Li_2SO_4 имеет пл. 2,221 г/см³ и плавится при 860 °С.

---

* Архипов С. М., Михеева В. И. Информ. бюл. Промышленность химических реактивов. М., изд. ИРЕА, 1965, т. 1, с. 36.

** Если перед отгонкой под вакуумом в колбу добавить немного сухого бензола, то препарат получается в виде легкосыпучего порошка.

Приготовление

Сернокислый литий можно получить, растворяя углекислый литий в серной кислоте:

$$Li_2CO_3+H_2SO_4=Li_2SO_4+CO_2\uparrow+H_2O$$

Суспендируют 60 г Li_2CO_3 (техн., 64%-ный) в 150 мл воды и постепенно добавляют разбавленную (1 : 4) H_2SO_4 (ч.) до почти полной нейтрализации, но так, чтобы реакция на фенолфталеин осталась слабощелочной (для этого требуется около 200 мл кислоты.) Раствору дают отстояться, фильтруют, разбавляют водой до плотности 1,10 и кипятят несколько часов до осаждения сернокислого кальция. Суспензии дают отстояться и фильтруют. Фильтрат нейтрализуют серной кислотой и упаривают до объема 40—50 мл. Выпавшие кристаллы $Li_2SO_4 \cdot H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера.

Выход 25 г (45%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

ЛИТИЙ УГЛЕКИСЛЫЙ (ЛИТИЙ КАРБОНАТ)

Lithium carbonicum	Lithium carbonate	Lithiumcarbonat

Li_2CO_3 Мол. в. 73,89

Свойства

Бесцветные кристаллы, пл. 2,11 г/см³. Т. пл. 618 или 735 °С (данные разных авторов). Реактивов мало растворим в воде (1,33% при 20 °С), причем в горячей воде растворяется хуже (0,72% при 100 °С), чем в холодной.

Очистка

Метод очистки технического углекислого лития основан на аномальной растворимости его в воде *.

В стакане емкостью 3 л растворяют без нагревания 25 л Li_2CO_3 (техн.) в 2 л воды при перемешивании, желательно механической мешалкой. Раствор отфильтровывают через складчатый фильтр от механических примесей и фильтрат нагревают до кипения в большом стакане при энергичном перемешивании. Кипящий раствор фильтруют (лучше через воронку с пористым стеклянным фильтром). Отфильтрованный осадок Li_2CO_3 промывают 2—3 раза небольшими порциями кипящей воды и сушат при 110 °С.

Выход 10 г (40%):

В фильтрате можно растворить при охлаждении еще 15 г Li_2CO_3 (техн.). При кипячении такого раствора выделится еще ~15 г чистого препарата. Выход повышается до 62%. Препарат содержит 0,03—0,07% солей калия и натрия и следы сульфатов.

ЛИТИЙ ХЛОРИСТЫЙ (ЛИТИЙ ХЛОРИД)

Lithium chloratum	Lithium chloride	Lithiumchlorid

LiCl Мол. в. 42,39

Свойства

Бесцветные октаэдрические кристаллы, расплывающиеся на воздухе (даже сильнее, чем $CaCl_2$). Пл. 2,068 г/см³. Т. пл. 613, т. кип. 1360 °С. Расплавленный реактив показывает в водном растворе слабощелочную реакцию. Хорошо растворим в воде (43,9% при 20 °С) и абсолютном этиловом спирте.

---

* В кн.: Неорганические синтезы. Пер. с англ., под ред. Д. И. Рябчикова. М., Издатинлит, 1951, вып. 1. См. с. 7.

Приготовление

Препарат реактивной чистоты готовят растворением углекислого лития в соляной кислоте:

$$Li_2CO_3+2HCl=2LiCl+CO_2\uparrow+H_2O$$

В 42 мл соляной кислоты (ч. д. а., пл. 1,19) постепенно вносят 23—25 г Li_2CO_3 (ч.); небольшая часть Li_2CO_3 остается нерастворенной. Раствор фильтруют, фильтрат упаривают до обильного выделения соли, после чего охлаждают чашку льдом. Густую массу кристаллов быстро отсасывают на воронке Бюхнера и переносят в плотно закрывающуюся банку.

Выход 40 г (85%).

МАГНЕЗИАЛЬНАЯ СМЕСЬ

—	Magnesia mixture	Magnesiamixtur

Свойства

Бесцветный прозрачный раствор солей $MgCl_2$, NH_4Cl и NH_4OH. С ионами PO_4^{3-} или AsO_4^{3-} образует белые кристаллические осадки двойных солей, например:

$$MgCl_2+NH_4OH+Na_2HPO_4=MgNH_4PO_4\downarrow+2NaCl+H_2O$$

Приготовление

1. Растворяют 100 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч. д. а.) и 125 г NH_4Cl (ч. д. а.) в 150 мл воды и в раствор приливают 500 мл NH_4OH (ч. д. а., пл. 0,928).
2. Растворяют 550 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч. д. а.) и 1050 г NH_4Cl (ч. д. а.) в воде, в раствор приливают 3,5 л NH_4OH (ч. д. а., пл. 0,91) и разбавляют водой до 10 л.

МАГНИЙ АЗОТНОКИСЛЫЙ (МАГНИЙ НИТРАТ)

Magnesium nitricum	Magnesium nitrate	Magnesiumnitrat

$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Мол. в. 256,43

Свойства

Бесцветные кристаллы моноклинной системы, пл. 1,464 г/см³. Т. пл. 95 °С. Реактив хорошо растворим в воде (42,1% безводной соли при 25 °С) и этиловом спирте.

Приготовление

Азотнокислый магний можно получить растворением окиси магния (или углекислой соли) в азотной кислоте:

$$MgO+2HNO_3=Mg(NO_3)_2+H_2O$$

В 700 мл HNO_3 (пл.1,40) вносят небольшими порциями 200 г MgO (техн.), часть MgO должна остаться нерастворенной. Затем добавляют 20 мл сероводородной воды для осаждения сульфидов тяжелых металлов, подогревают и фильтруют. Фильтрат слегка подкисляют HNO_3 (ч.) и упаривают до образования кристаллической пленки. По охлаждении кристаллы $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера (выход 600 г) и несколько раз перекристаллизовывают из воды.

МАГНИЙ ОКИСЬ (ЖЖЕНАЯ МАГНЕЗИЯ)

Magnesium oxydatum Magnesia usta | Magnesium oxide | Magnesiumoxid Gebrannte Magnesia

MgO Мол. в. 40,31

Свойства

Снежно-белый нежный рыхлый порошок, пл. 3,19—3,71 г/см³ (в зависимости от температуры прокаливания при получении препарата). Т. пл. выше 2800, т. кип. 3600 °С. Окись магния почти нерастворима в воде ($8,4 \cdot 10^{-4}$% при 18 °С). Из воздуха постепенно притягивает влагу и CO_2. Воздух, высушенный над MgO, содержит 0,008 мг/л H_2O при 25 °С. Смешанная с 10—12 ч. воды MgO переходит через некоторое время в кашицеобразную массу $Mg(OH)_2$.

Приготовление

1. Метод основан на получении основного углекислого магния, который затем прокаливают при высокой температуре:

$$2MgCl_2+2Na_2CO_3+H_2O=Mg_2(OH)_2CO_3\downarrow+4NaCl+CO_2\uparrow$$

$$Mg_2(OH)_2CO_3=2MgO+CO_2\uparrow+H_2O\uparrow$$

Растворяют 150 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в 300 мл воды, вносят 1 г MgO и нагревают 1—2 ч при 70—75 °С, часто перемешивая. Смеси дают отстояться и фильтруют. Фильтрат нагревают до 80—85 °С и приливают тонкой струей холодный отфильтрованный раствор 250 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (ч. д. а.) в 700 мл воды до тех пор, пока реакция фильтрата станет слабощелочной на фенолфталеин. Затем раствор нагревают 30 мин и декантируют.

Осадок основного углекислого магния перемешивают с 400 мл горячей воды 10 мин и воду декантируют. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, затем переносят его обратно в сосуд, где проводилось осаждение, добавляют 200 мл горячей воды и повторяют промывку декантацией еще 8—9 раз (первые четыре промывки следует провести возможно быстрее во избежание увлечения в осадок примеси SO_4^{2-}; при несоблюдении этого условия препарат с содержанием SO_4^{2-} менее 0,01% получить не удается). Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают еще раз 200 мл горячей воды и сушат при 110—120 °С, изредка перемешивая. Полученную соль (100—110 г) прокаливают в шамотном тигле при 660—750 °С в течение 4—5 ч. По охлаждении продукт растирают в порошок и промывают декантацией водой 2—3 раза (по 300 мл), не дожидаясь полного отстаивания (мелкие частицы MgO долго остаются во взвешенном состоянии). Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 100 мл воды и сушат 4 ч при 120—150 °С.

Выход 25—26 г (~90%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. «без серы».

2. Очень чистый препарат квалификации «для люминофоров» можно получить, прокаливая основной углекислый магний «для люминофоров» (получение см. на стр. 221 и 152) в кварцевой кювете или платиновой чашке.

МАГНИЙ ПЕРЕКИСЬ

Magnesium peroxydatum Magnesium perhydrol | Magnesium peroxide | Magnesiumperoxid

MgO_2 Мол. в. 56,31

Свойства

Белый рыхлый порошок, пл. 0,615 г/см³. В сухом воздухе довольно устойчив и не разлагается при нагревании до 150 °С. Во влажном воздухе разлагается, выделяя кислород. Мало растворим в воде.

Приготовление

Перекись магния можно получить окислением соли магния перекисью водорода или перекисью натрия:

$$MgCl_2+Na_2O_2=MgO_2\downarrow+2NaCl$$

$$MgO+H_2O_2=MgO_2\downarrow+H_2O$$

1. В раствор 240 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч.) в 200 мл воды, охлажденный до 5 °С, при энергичном перемешивании постепенно вносят 80 г Na_2O_2. Необходимо следить за тем, чтобы температура смеси не поднималась выше 8 °С. После введения всего количества Na_2O_2 продолжают перемешивать еще 30 мин, затем приливают 40 мл этилового спирта и реакционную смесь выдерживают 1 ч.

Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 50—60 °С. Сухую перекись магния рекомендуется растереть в ступке, смочить раствором 20 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ в 60 мл воды и промыть водой до отрицательной реакции промывных вод на Cl^- (проба с $AgNO_3$). Осадок отделяют и сушат при 50—60 °С.

Выход 85%.

2. В стакан с мешалкой вливают 330 мл 30%-ной H_2O_2 и при температуре не более 30 °С (требуется охлаждение) постепенно вносят 100 г сухой MgO (ч. д. а.). Смесь перемешивают около 2 ч, пока содержание H_2O_2 в отфильтрованной пробе раствора не будет ~1%, и фильтруют. Осадок отжимают, насыпают его в стеклянную кювету слоем 20—30 мм и сушат при 60—70 °С, периодически перемешивая, до получения рассыпчатого порошка. Выход 150 г (40—45% по H_2O_2). Препарат разлагается при хранении, теряя в первый месяц ~4% MgO_2, в каждый последующий ~1%.

МАГНИЙ СЕРНОКИСЛЫЙ (МАГНИЙ СУЛЬФАТ, ГОРЬКАЯ СОЛЬ)

Magnesium sulfuricum | Magnesium sulphate, Epsom salt | Magnesiumsulfat, Epsomsalz, Bittersalz

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ Мол. в. 246,48

Свойства

Прозрачные призматические кристаллы, горько-соленого вкуса, слегка выветривающиеся на воздухе. Пл. 1,68 г/см³. При дегидратации образуются кристаллогидраты с 6; 2,5; 1 и 0,5 молекулами воды. Гидрат $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ хорошо растворим в воде (26,2% безводной соли при 20 °С), нерастворим в этиловом спирте.

При осторожном нагревании гидрата до 238 °С получается безводная соль $MgSO_4$. Это белый кристаллический порошок, пл. 2,66 г/см³. При 1127 °С разлагается с выделением SO_3.

Приготовление

1. В горячую 30%-ную H_2SO_4 вносят при энергичном перемешивании $MgCO_3$ (техн.) или MgO до прекращения вспенивания жидкости. Отфильтрованная проба жидкости не должна давать красного окрашивания с NH_4NCS (примесь Fe^{3+}), в противном случае прибавляют еще MgO. Раствор фильтруют и фильтрат оставляют кристаллизоваться на холоду. На следующий день выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством ледяной воды и перекристаллизовывают из воды (на 100 г соли берут 40 мл воды).

Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Тонкая очистка раствора $MgSO_4$ от Ni, Co, Fe, Zn, Cu может быть достигнута осаждением примесей при действии свежеосажденного $Mg(OH)_2$ *.

Гидроокись магния готовят осаждением гидроокисью натрия из раствора 2 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; осаждение ведут в полиэтиленовом стакане. Промытый осадок $Mg(OH)_2$ вносят в кипящий раствор 200—240 г $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (ч. д. а.), смесь энергично встряхивают 30 мин и оставляют на сутки, затем прозрачный раствор сифонируют.

Содержание примесей Ni^{2+}, Co^{2+}, Fe^{3+}, Zn^{2+} и Cu^{2+} в полученном растворе $MgSO_4$ менее 10^{-6} — 10^{-7}%.

МАГНИЙ УГЛЕКИСЛЫЙ (МАГНИЙ КАРБОНАТ)

Magnesium carbonicum — Magnesium carbonate — Magnesiumcarbonat

$MgCO_3 \cdot 3H_2O$ Мол. в. 138,37

Свойства

Блестящие игольчатые кристаллы моноклинной системы, обычно спекшиеся в шарики или комочки и медленно выветривающиеся на воздухе. Пл. 1,850 г/см³. При нагревании до 100 °С реактив теряет воду и двуокись углерода, CO_2 выделяется также при кипячении соли в воде. Реактив мало растворим в воде ($1,1 \cdot 10^{-2}$%; ПР = $4,0 \cdot 10^{-5}$ при 25 °С).

Приготовление

Чистую сухую двуокись углерода пропускают через трубку, заполненную основным углекислым магнием (приготовление см. ниже), нагретую до 150—220 °С:

$$Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 + CO_2 = 5MgCO_3 + H_2O \uparrow$$

Реакцию ведут до тех пор, пока масса порошка не станет постоянной. Охлаждают в токе CO_2.

МАГНИЙ УГЛЕКИСЛЫЙ ОСНОВНОЙ (БЕЛАЯ МАГНЕЗИЯ)

Magnesia alba — Magnesium carbonate basic — Magnesiumcarbonat basisch

$xMgCO_3 \cdot yMg(OH)_2 \cdot zH_2O$

Свойства

Белый легкий порошок, обычно спекшийся в легко измельчаемые комочки. Почти нерастворим в воде (0,02% при 15 °С), растворяется в растворах аммонийных солей.

Приготовление

1. Основной углекислый магний получают при взаимодействии углекислого натрия с солью магния.

Растворяют 600—650 г $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (техн.) в 2 л горячей воды, добавляют 10 мл NH_4OH (пл. 0,91) и нагревают до 60 °С. Смеси дают отстояться и осадок механических примесей и $Fe(OH)_3$ отфильтровывают.

* Дорошков В. Я., Чуйко В. Т. Изв. вузов, химия и хим. технология. Иваново, 1967, т. 10, № 10, с. 1087.

Отдельно растворяют 300 г Na_2CO_3 (техн.) в 1750 мл горячей воды; добавляют 10—12 мл 40%-ного раствора NaOH и кипятят. Смеси дают отстояться и фильтруют. Полученный фильтрат нагревают до 60 °С и приливают тонкой струей к горячему раствору $MgCl_2$ до полного осаждения основного углекислого магния (отфильтрованная проба жидкости не должна давать осадка с $BaCl_2$ и с Na_2CO_3). Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой до удаления Cl^- (допустима лишь ничтожная опалесценция пробы с $AgNO_3$) и сушат при 70 °С, лучше в вакууме.

Обычно получают препарат, соответствующий реактиву квалификации ч.

2. Очень чистый препарат квалификации «для люминофоров» получают по методике, аналогичной получению $CaCO_3$ для «люминофоров» (см. разд. «Кальций углекислый», приготовление п. 2).

МАГНИЙ УКСУСНОКИСЛЫЙ (МАГНИЙ АЦЕТАТ)

Magnesium aceticum — Magnesium acetate — Magnesiumacetat

$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ Мол. в. 214,46

Свойства

Бесцветные кристаллы моноклинной системы. Пл. 1,454 г/см³ (безводной соли — 1,42 г/см³). Т. пл. 80 °С. Во влажном воздухе реактив расплывается, при выдерживании над конц. H_2SO_4 выветривается. Очень хорошо растворим в воде (39,6% безводной соли при 25 °С). При 100 °С соль обезвоживается, при 323 °С разлагается.

Приготовление

Препарат можно получить, растворяя углекислый магний в уксусной кислоте:

$$MgCO_3 + 2CH_3COOH \longrightarrow Mg(CH_3COO)_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

Растворяют 90 мл 80%-ной CH_3COOH (ч. д. а.) в 180 мл воды. Раствор нагревают до 60—80 °С и постепенно вносят $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (ч. д. а.) до прекращения выделения CO_2 (около 60 г). Смесь нагревают 15—20 мин на водяной бане и горячей отсасывают. К фильтрату добавляют 3 мл CH_3COOH и упаривают до тех пор, пока плотность горячего раствора не станет равной 1,25—1,26 (для получения хорошо образованных кристаллов важно достигнуть именно такой плотности). По охлаждении выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и переносят в банку, пробку которой заливают парафином.

Выход ~100 г (~93%).

МАГНИЙ ХЛОРИСТЫЙ (МАГНИЙ ХЛОРИД)

Magnesium chloratum — Magnesium chloride — Magnesiumchlorid

$MgCl_2$ Мол. в. 95,22

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ Мол. в. 203,31

Свойства

Безводный реактив — пластинчатые кристаллы с перламутровым блеском. Пл. 2,32 г/см³. Т. пл. 714, т. кип. 1417 °С. Растворяется в воде с сильным разогреванием и в этиловом спирте. Во влажном воздухе дымит и расплывается.

Кристаллогидрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ — чрезвычайно гигроскопичные кристаллы в виде игл или столбиков горько-соленого вкуса. Пл. 1,56 г/см³. Т. пл. 117,5 °С. Реактив очень хорошо растворим в воде (35,3% безводной соли при 20 °С) и этиловом спирте. При 151 °С теряет воду и HCl, оставляя MgO.

Приготовление

Хлористый магний квалификации ч. д. а. можно получить при взаимодействии углекислого магния с соляной кислотой:

$$MgCO_3 + 2HCl = MgCl_2 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

Размешивают 100 г технического магнезита * со 100 мл воды и в смесь постепенно приливают 420 мл соляной кислоты (пл. 1,19). Реакция полученного раствора должна быть слабощелочной на фенолфталеин, в противном случае добавляют немного магнезита. В раствор вносят 0,5 мл H_2SO_4 и 20 мл сероводородной воды и оставляют на ночь.

На следующий день раствор фильтруют и фильтрат испытывают на Fe^{3+} (проба с NH_4NCS). Если Fe^{3+} присутствует, то добавляют еще 1—2 г магнезита, перемешивают и выдерживают несколько часов. Освобожденный от Fe^{3+} раствор нагревают до кипения, приливают 7—12 мл 10%-ного раствора $BaCl_2$ (для осаждения SO_4^{2-}) и кипятят 30 мин. Отфильтрованную пробу жидкости испытывают на Ba^{2+} и SO_4^{2-}, в случае обнаружения этих ионов в реакционный раствор прибавляют магнезит или $BaCl_2$. Смеси дают отстояться и фильтруют. Фильтрат нейтрализуют соляной кислотой (ч.) до нейтральной реакции на лакмус, упаривают до плотности 1,33—1,35 (при 80—90 °С), фильтруют и охлаждают. Выпавшие кристаллы $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера и переносят в банку с притертой пробкой.

Выход 140—160 г (45—55%). При упаривании маточных растворов получается менее чистый препарат.

МАГНИЙ ХЛОРНОКИСЛЫЙ (МАГНИЙ ПЕРХЛОРАТ, АНГИДРОН)

Magnesium perchloricum	Magnesium perchlorate	Magnesiumperchlorat

$Mg(ClO_4)_2$ Мол. в. 223,21

$Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Мол. в. 331,30

Свойства

Безводный реактив — белая пористая масса, пл. 2,60 г/см³. При 251 °С разлагается. Чрезвычайно жадно притягивает влагу; способна поглощать воду в количестве до 60% от своей массы и в этом отношении имеет преимущество перед P_2O_5. Будучи нейтральным веществом, хлорнокислый магний пригоден для осушения самых различных газов ** (H_2, O_2, Cl_2, HCl, CO_2, NH_3, H_2S и др.) и органических жидкостей.

Кристаллогидрат $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ — игольчатые кристаллы, пл. 1,970 г/см³ при 25 °С. Т. пл. 147 °С.

Приготовление

1. Кристаллический $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ получается при растворении окиси магния в хлорной кислоте:

$$MgO + 2HClO_4 = Mg(ClO_4)_2 + H_2O$$

---

* Магнезит можно заменить окисью магния или углекислым магнием.

** Наиболее полное осушение происходит при скорости газа, не превышающей 5 л/ч.

В стакан с 30%-ной $HClO_4$ (х. ч.) вносят постепенно MgO (х. ч.) до насыщения. Избыток MgO отфильтровывают через фильтр с пористой стеклянной пластинкой. Фильтрат нейтрализуют $HClO_4$ до слабокислой реакции на конго красный, упаривают до начала кристаллизации и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке без фильтра, растворяют их в горячей воде и снова упаривают до появления кристаллической пленки. Из маточных растворов таким же образом получают еще некоторое количество соли.

2. Безводный препарат готовят обезвоживанием кристаллогидрата. $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ нагревают в фарфоровой чашке на плитке. При 145—147 °С кристаллы плавятся в кристаллизационной воде, по мере удаления воды жидкость затвердевает в пористую массу [тригидрат $Mg(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$]. Во время затвердевания препарат необходимо энергично перемешивать. Затем температуру повышают до 170—200 °С (*но не выше 230 °С!*) и расплавленную соль при этой температуре выдерживают 1—2 ч. После охлаждения соль измельчают до зерен диаметром 3—4 мм и помещают в круглодонную колбу, которую соединяют с вакуумным масляным насосом, дающим разрежение около 0,1 мм рт. ст. Между колбой и насосом устанавливают колонку с прокаленным $CaCl_2$. Пустив в ход насос, колбу нагревают 2—3 ч при 170 °С и 3 ч при 220—240 °С.

Препарат следует хранить в плотно закрытых банках или еще лучше в запаянных ампулах.

Для регенерации $Mg(ClO_4)_2$, служащего осушителем, его подвергают обезвоживанию в вакууме, как описано выше. Если $Mg(ClO_4)_2$ использовался для осушки органических веществ, то при нагревании его во время регенерации может произойти *взрыв*. Поэтому регенерацию проводить не рекомендуется, а такой препарат следует растворить в воде и раствор слить в канализацию.

МАРГАНЕЦ(II) АЗОТНОКИСЛЫЙ [МАРГАНЕЦ(II) НИТРАТ]

Manganum nitricum	Manganese nitrate Manganous nitrate	Mangannitrat

$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Мол. в. 287,04

Свойства

Бледно-розовые длинные игольчатые призмы, пл. 1,82 г/см³, т пл. 25,8°С. При 160—200 °С реактив разлагается с образованием MnO_2. Хорошо растворим в воде (62,4% безводной соли при 25 °С) и этиловом спирте.

Приготовление*

1. Постепенно вносят 100 г $MnCO_3$ в 200 мл HNO_3 (х. ч., пл. 1,2); часть соли должна остаться нерастворенной. Выпавший осадок $Fe(OH)_3$ отфильтровывают и раствор, слегка подкислив HNO_3, выпаривают при 60—70 °С до тех пор, пока проба жидкости при охлаждении не будет закристаллизовываться. Раствор оставляют на ночь на холоду. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и помещают в банку с притертой пробкой.

Выход 70%. Обычно получается препарат, соответствующий реактиву квалификации ч. д. а. Маточный раствор при упаривании дает еще значительное количество кристаллов.

2. Препарат высокой реактивной чистоты можно получить по методике, основанной на растворении в азотной кислоте ферромарганца:

$$3Mn + 8HNO_3 = 3Mn(NO_3)_2 + 2NO \uparrow + 4H_2O$$

$$Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO \uparrow + 2H_2O$$

---

* О получении безводного $Mn(NO_3)_2$ см. «Синтезы неорганических соединений». Под ред У. Джолли. Пер. с англ. Т. 1, М., «Мир», 1966. См. с. 160.

Постепенно вносят (*под тягой*) 100 г измельченного ферромарганца (~76% Mn) в 500 мл HNO_3 (пл. 1,2) и по прекращении выделения окислов азота смесь нагревают на песочной бане и фильтруют. К 100 мл фильтрата добавляют $(NH_4)_2CO_3$ до слабощелочной реакции и выпавшую смесь $Fe(OH)_3$ и $MnCO_3$ отфильтровывают и тщательно промывают водой. Полученную пасту вносят в оставшиеся 400 мл фильтрата и нагревают 30 мин при 90—95 °С, при этом Fe^{3+} полностью осаждается в виде $Fe(OH)_3$.

Горячую смесь фильтруют *, фильтрат подкисляют HNO_3 (ч.), упаривают при температуре не выше 70 °С до тех пор, пока плотность раствора не станет равной 1,63—1,65 (при 40 °С) и охлаждают. Рекомендуется в раствор внести «затравку» (кристаллик $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Выделяются обычно хорошо образованные кристаллы $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, которые отсасывают на воронке Бюхнера и выдерживают сутки в эксикаторе над NaOH для удаления свободной HNO_3.

Выход 300 г (75%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

МАРГАНЕЦ(II) ОКИСЬ (МАРГАНЕЦ ОДНООКИСЬ, МАРГАНЕЦ ЗАКИСЬ)

Manganum oxydulatum	Manganous oxide	Manganoxydul

MnO Мол. в. 70,94

Свойства

Зеленовато-серый порошок, пл. 5,43—5,46 г/см³. Т. пл. 1785 °С. При накаливании на воздухе переходит в Mn_3O_4. Реактив нерастворим в воде, хорошо растворим в кислотах.

Приготовление

Препарат можно получить прокаливанием углекислого марганца в восстановительной атмосфере:

$$MnCO_3 = MnO + CO_2 \uparrow$$

В фарфоровую трубку вносят 200 г $MnCO_3$ (ч. д. а.), вытесняют воздух током водорода и нагревают трубку несколько часов (более 4 ч) при 300 °С в токе водорода. Трубку охлаждают в токе водорода и основную серо-зеленую массу переносят в банку (темный продукт, находящийся по краям трубки отбрасывают).

Выход 100—105 г.

---

* Если требуется препарат высшей чистоты («для люминофоров»), то после осаждения Fe^{3+} в раствор приливают сероводородную воду до появления слабого запаха, выдерживают 30 мин, отсасывают на воронке Бюхнера и фильтрат нагревают на водяной бане до удаления H_2S.

МАРГАНЕЦ(IV) ОКИСЬ (МАРГАНЕЦ ДВУОКИСЬ, МАРГАНЕЦ «ПЕРЕКИСЬ»)

Manganum hyperoxydatum	Manganese dioxide Manganese peroxide Pyrolusite	Manganperoxid Mangandioxid

MnO_2 Мол. в. 86,94

Свойства

Безводный реактив — черный кристаллический или аморфный порошок, пл. 5,026 г/см³. Нерастворим в воде. При накаливании выше 535 °С переходит в Mn_3O_4. В кислой среде или при нагревании является сильным окислителем.

Водная двуокись марганца (марганцоватистая кислота) $MnO(OH)_2$ или H_2MnO_3 (мол. в. 104,96) — черный или черно-коричневый, очень рыхлый порошок.

Приготовление безводной MnO_2

Препарат квалификации ч. д. а. можно получить по методике, основанной на прокаливании азотнокислого марганца *:

$$Mn(NO_3)_2 = MnO_2 + 2NO_2 \uparrow$$

В фарфоровой чашке нагревают (*под тягой*) $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч. д. а.) до 100 °С и постепенно повышают температуру до 160 °С. Получается черная порошкообразная масса. Продукт охлаждают, смачивают HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,34), перемешивают до консистенции жидкой кашицы и снова нагревают до 160 °С. После охлаждения массу отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой, промывают 2 раза HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,62) и снова дважды нагревают с HNO_3 до 160 °С. Затем массу отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 3—4 раза HNO_3 и сушат при 150 °С.

Выход MnO_2 почти 100%. Для получения 100 г MnO_2 расходуется около 400 мл HNO_3 (пл. 1,34).

Приготовление $MnO(OH)_2$

Водную двуокись марганца квалификации «осажденная без серы» можно получить, используя реакцию восстановления перманганата калия этиловым спиртом:

$$2KMnO_4 + 3C_2H_5OH = 2MnO(OH)_2 \downarrow + 2KOH + 3CH_3CHO$$

В раствор 200 г $KMnO_4$ (ч. д. а.) в 4 л воды приливают 250 мл этилового спирта. По окончании реакции (исчезновение фиолетовой окраски раствора) добавляют 25 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,40) и нагревают. Осадок промывают декантацией водой до удаления NO_3^- и сушат при 20 °С.

Если препарат еще содержит серу, то его измельчают, размешивают с водой, добавляют 50—70 г Na_2CO_3 (ч. д. а.), нагревают до кипения и выдерживают при этой температуре 30 мин, непрерывно перемешивая. Затем жидкость декантируют, добавляют еще немного HNO_3 и промывают осадок декантацией водой до отрицательной реакции промывных вод на SO_4^{2-} (проба с $BaCl_2$) и на NO_3^- (проба с дифениламином). Осадок отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при комнатной температуре.

Выход 100 г (99%).

---

* Корф Д. М., Мазурон А. А. ЖХП, 1961, № 5, с. 361.

Приготовление активной MnO_2

Препарат получают при взаимодействии перманганата калия с солями Mn^{2+}:

$$2KMnO_4+3MnSO_4+2H_2O=5MnO_2\downarrow+K_2SO_4+2H_2SO_4$$

1. В колбу, снабженную капельной воронкой и механической мешалкой, вносят 250 мл 5%-ного раствора $MnSO_4$ и при 50—60 °C приливают 200 мл 5%-ного раствора $KMnO_4$ в течение 2 ч при перемешивании. Смесь нагревают при 60 °C еще 2 ч, после чего оставляют на сутки при 30—35 °C. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до удаления SO_4^{2-} и сушат 8—10 ч при 110—120 °C.

Выход ~17 г (почти 100%).

2. В стакане готовят суспензию 150 г тонко измельченного $MnSO_4$ в 140 мл воды и при энергичном перемешивании медленно прибавляют 675 г 93%-ной H_2SO_4. Реакционная смесь разогревается. Температуру снижают до 50 °C и в течение 2 мин вносят небольшими порциями 150 г растертого $KMnO_4$, следя, чтобы температура смеси не превышала 75 °C. Через 10 мин реакционную смесь выливают при перемешивании в сосуд с 25 л воды. Осадок двуокиси марганца промывают водой сначала декантацией, затем на воронке до полного удаления SO_4^{2-} и сушат 6 ч, постепенно повышая температуру до 180 °C. Выход ~280 г (почти 100%).

МАРГАНЕЦ(II) СЕРНОКИСЛЫЙ [МАРГАНЕЦ(II) СУЛЬФАТ]

Manganum sulfuricum	Manganese sulphate Manganous sulphate	Manganosulfat

$MnSO_4\cdot5H_2O$ **Мол. в. 241,08**

Свойства

Красноватые кристаллы триклинной системы, пл. 2,103 г/см³. Реактив хорошо растворим в воде (38,6% безводной соли при 20 °C) и нерастворим в этиловом спирте. При 54 °C плавится в кристаллизационной воде.

Безводный $MnSO_4$ — белая рассыпчатая хрупкая масса, пл. 3,25 г/см³. При слабом прокаливании $MnSO_4$ устойчив, при 850 °C (по другим данным — при 1155 °C) разлагается, оставляя Mn_3O_4.

Приготовление

1. Препарат реактивной чистоты можно получить из технической двуокиси марганца (пиролюзита), предварительно обработав ее азотной кислотой для удаления щелочных металлов, а затем действуя сернистым ангидридом:

$$MnO_2+SO_2=MnSO_4$$

В фарфоровую чашку помещают 500 г технического пиролюзита в порошке (с содержанием не менее 80% MnO_2), приливают 800 мл

воды и 700 мл HNO_3 (ч., пл. 1,35—1,40) и смесь перемешивают механической мешалкой 6—8 ч. После отстаивания жидкость сливают, осадок промывают водой декантацией, затем на воронке Бюхнера горячей водой до отрицательной реакции промывных вод на Mn^{2+}. Для этого 1 л промывных вод упаривают до 10 мл и определяют Mn^{2+} обычным способом, например, окислением до MnO_4^-. Промытый осадок MnO_2 сушат при 100—200 °C. Выход 470 г.

В фарфоровый стакан, снабженный механической мешалкой, вносят 120 г очищенного MnO_2 и 300 мл воды и при перемешивании через смесь пропускают (*под тягой*) сернистый ангидрид до перехода черного цвета осадка в светло-серый. Продолжая перемешивать, добавляют еще 18—20 г MnO_2 до появления неисчезающей черной окраски и смесь перемешивают 1,5—2 ч до исчезновения запаха SO_2. Затем смесь фильтруют, фильтрат подкисляют 5 мл 10%-ной H_2SO_4 и выпаривают на водяной бане досуха.

Сухой остаток прокаливают 3 ч при 450 °C до прекращения выделения SO_2. Получается около 170 г белого (с лиловым оттенком) безводного $MnSO_4$.

Полученную соль растворяют в 300 мл воды, подкисляют несколькими каплями 10%-ной H_2SO_4, нагревают до 60 °C и насыщают (*под тягой*) сероводородом до приобретения жидкостью устойчивого запаха H_2S. Раствор отфильтровывают от осадка сульфидов через двойной фильтр. Фильтрат (около 300 мл) упаривают на водяной бане до выпадения значительного количества мелких кристаллов и охлаждают до комнатной температуры. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 3 раза холодной водой.

Упариванием маточных растворов получают еще некоторое количество кристаллов.

Кристаллы растворяют в возможно малом объеме воды, раствор упаривают до плотности 1,54 (при 90 °C) и затем выдерживают при 18 °C для кристаллизации (при этом одноводный гидрат переходит в пятиводный). Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой и сушат при комнатной температуре.

Выход ~240 г. Обычно препарат соответствует реактиву квалификации ч. д. а.*.

2. Препарат ч. д. а. можно получить из ферромарганца, растворяя его в серной кислоте и удаляя железо пастой углекислого марганца.

В фарфоровую чашку помещают 150 г порошка ферромарганца (70% Mn), добавляют 240 мл воды и небольшими порциями приливают (*под тягой*) 130 мл H_2SO_4 (х. ч., пл. 1,84). В результате бурной реакции вода испаряется, поэтому изредка следует добавлять по 10—20 мл воды. По окончании реакции приливают еще 420 мл воды и смесь оставляют на ночь. Затем смесь фильтруют.

К фильтрату добавляют 12 г MnO_2, нагревают до 50 °C и выдерживают раствор при этой температуре, перемешивая механической мешалкой, до полного окисления Fe^{2+}: отфильтрованная проба раствора не должна давать синего осадка с $K_3[Fe(CN)_6]$.

Часть (1/5) реакционного раствора приливают в горячий раствор 122 г Na_2CO_3 в 600 мл воды для осаждения $MnCO_3$ (проба раствора не должна давать красного окрашивания с фенолфталеином). Выпавший осадок промывают водой декантацией до удаления SO_4^{2-}. Полученную пасту $MnCO_3$ применяют для очистки от железа основной порции реакционного раствора. Для этого в пасту приливают 120 мл воды, нагревают до 50—60 °C и при перемешивании вносят небольшими порциями оставшийся (4/5 части) раствор $MnSO_4$. После полного осаждения железа (отфильтрованная проба раствора не должна давать красного окрашивания с NH_4NCS) смесь фильтруют, фильтрат немного упаривают и снова фильтруют.

---

* О получении препарата ос. ч. см. Горштейн Г. И., Куманева Г. А., Кифарова И. А. Труды ИРЕА, 1964, т. 26, с. 357.

Фильтрат подкисляют серной кислотой [5 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) на 1 л раствора] и упаривают на водяной бане при температуре не выше 60 °С до появления сплошной тонкой кристаллической пленки. Кристаллизацию рекомендуется проводить при температуре −3 ÷ −10 °С. На следующий день кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают ледяной водой, подсушивают при комнатной температуре до легкого побеления кристаллов и переносят в банку с притертой пробкой.

Выход 250 г (55%).

3. В фарфоровую чашку помещают 360 мл воды, приливают тонкой струей при перемешивании 80 мл H_2SO_4 (ч., пл. 1,84) и вносят постепенно около 210 г $MnCO_3$ (ч.) до прекращения выделения CO_2. Затем раствор нагревают до 50 °С, фильтруют через двойной фильтр и фильтрат упаривают и кристаллизуют, как указано в п. 2.

Выход 110 г.

МАРГАНЕЦ(II) УГЛЕКИСЛЫЙ [МАРГАНЕЦ(II) КАРБОНАТ]

Manganum carbonicum	Manganese carbonate Manganous carbonate	Mangankarbonat

$MnCO_3$ Мол. в. 114,95

Свойства

Белый пушистый порошок, пл. 3,125 г/см³. Почти нерастворим в воде ($1{,}33 \cdot 10^{-4}$%, ПР = $1{,}8 \cdot 10^{-11}$). Сухой реактив устойчив на воздухе, влажный легко окисляется и темнеет вследствие образования Mn_2O_3. При кипячении с водой гидролизуется.

Приготовление

1. Углекислый марганец реактивной чистоты, строго соответствующий формуле $MnCO_3$ (без примеси основной соли), можно получить при действии кислого углекислого натрия на раствор соли Mn^{2+}:

$$Mn(NO_3)_2 + 2NaHCO_3 = MnCO_3 \downarrow + 2NaNO_3 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

Нагретый до 50 °С 10%-ный раствор $Mn(NO_3)_2$ (ч. д. а.) вливают тонкой струей в 10%-ный раствор эквивалентного количества $NaHCO_3$ (ч. д. а.). Смесь перемешивают, насыщают CO_2 и реакционный сосуд плотно закрывают. После отстаивания жидкость декантируют и осадок заливают холодной водой, насыщенной CO_2. Таким способом осадок промывают до полного удаления $NaNO_3$.

Осадок отфильтровывают и сушат в токе CO_2 при 70—80 °С.

2. Чистый углекислый марганец можно получить по аналогичной реакции, используемой в п. 1, но проводя ее в несколько иных условиях*. Отфильтрованный раствор 25 г $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ в 50 мл воды вливают в отфильтрованный раствор 20 г $NaHCO_3$ в 200 мл воды. Выделяющийся белый осадок $Mn(HCO_3)_2$ через 10—20 с разлагается с выделением CO_2. После прекращения выделения CO_2 осадок отфильтровывают, тщательно промывают

* Schulek E., Pungor E. Univ. scient. Budapest. Sec. chim., 1960, v. 2, p. 41. РЖХ, 1961, № 10, Д17.

водой, затем 3—4 раза этиловым спиртом и отсасывают на воронке Бюхнера возможно сильнее, в конце промывая пентаном.

Получается препарат состава $MnCO_3 \cdot 2H_2O$.

Полученный препарат можно легко испытать на отсутствие соединений марганца более высоких степеней окисления. Для этого 0,2—0,3 г препарата суспендируют в воде; добавляют 0,1 г KI (х. ч.), 4—5 капель 1%-ного раствора крахмала и 5—10 мл 1 н. HCl (х. ч.). Раствор должен остаться бесцветным.

3. При обработке сернокислого марганца раствором Na_2CO_3 получается основной углекислый марганец*:

$$7MnSO_4 + 7Na_2CO_3 + 11H_2O = MnCO_3 \cdot 6Mn(OH)_2 \cdot 5H_2O + 7Na_2SO_4 + 6CO_2 \uparrow$$

Смешивают последовательно 50 г MnO_2 в порошке, 14 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) и 12 мл раствора глюкозы (пл. 1,26) и смесь нагревают до 60 °С, перемешивая механической мешалкой. Реакция протекает со значительным выделением тепла и дальнейшее нагревание не требуется. Когда температура реакционной смеси снова упадет до 60 °С, прекращают перемешивание и после отстаивания смесь фильтруют. В фильтрат вносят Na_2CO_3 до нейтральной реакции на конго красный, прибавляют 1 г MnO_2, растертой с водой в пасту, и нагревают до 50—60 °С до полного осаждения железа (отфильтрованная проба раствора при встряхивании с NH_4NCS и 1 мл изоамилового спирта не должна окрашивать спиртовый слой в красный цвет).

После отстаивания полученный раствор $MnSO_4$ фильтруют в теплый (35—40 °С) раствор 40 г Na_2CO_3 в 200 мл воды. Реакция жидкости должна оставаться щелочной. Осадок промывают теплой водой декантацией (5—6 раз), затем отсасывают на воронке Бюхнера и промывают на воронке до удаления SO_4^{2-} и нейтральной реакции промывных вод. Препарат сушат на пергаментной бумаге при 60 °С.

МАРГАНЕЦ ХЛОРИСТЫЙ [МАРГАНЕЦ ДВУХЛОРИСТЫЙ, МАРГАНЕЦ(II) ХЛОРИД]

Manganum chloratum	Manganese chloride Manganous chloride	Manganchlorid

$MnCl_2$ Мол. в. 125,84
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$ Мол. в. 197,90

Свойства

Безводный $MnCl_2$ — красноватые листочки, пл. 2,977 г/см³. Т. пл. 650° С. При более высокой температуре безводный хлористый марганец возгоняется. При нагревании на воздухе разлагается влагой, выделяя HCl и оставляя Mn_3O_4. Растворим в абсолютном этиловом спирте (66% при 20 °С), нерастворим в диэтиловом эфире.

Кристаллогидрат $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ — красноватые гигроскопичные кристаллы моноклинной системы. Пл. 2,01 г/см³. Реактив растворим в воде (42,3% безводной соли при 20 °С) и этиловом спирте. При 58 °С тетрагидрат теряет часть воды, переходя в $MnCl_2 \cdot 2H_2O$. При 200—230 °С происходит частичное разложение соли с выделением HCl.

Приготовление

1. Препарат $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ квалификации ч. д. а. можно получить растворением ферромарганца в соляной кислоте с последующим осаждением примеси железа пастой $MnCO_3$.

* При осаждении углекислого марганца из других солей марганца получается смесь $MnCO_3$ и $Mn(OH)_2$; такой продукт легко окисляется.

В фарфоровую чашку наливают 350 мл соляной кислоты (пл. 1,19) и вносят малыми порциями (*под тягой*) 120 г порошка ферромарганца ($\sim$75% Mn). По окончании бурной реакции приливают 420 мл воды и реакционную смесь нагревают 4—5 ч на водяной бане. На следующий день смесь фильтруют. К фильтрату добавляют 15 г MnO_2 в порошке и перемешивают до полного окисления Fe^{2+}: отфильтрованная проба раствора не должна давать синего осадка с $K_3[Fe(CN)_6]$. После отстаивания осадок отсасывают на воронке Бюхнера.

Из $^1/_5$ части фильтрата получают пасту $MnCO_3$ и осаждают Fe^{3+} в остальной части раствора, как описано в разд. «Марганец сернокислый», приготовление, п. 2. Затем раствор упаривают, фильтруют, снова упаривают до образования сплошной кристаллической пленки и кристаллизуют при комнатной температуре. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, сушат при температуре ниже 40 °С и переносят в банку с притертой пробкой.

Выход 200—220 г (62—68%).

2. Безводный $MnCl_2$ получают обезвоживанием тетрагидрата $MnCl_2 \cdot 4H_2O$.

Тетрагидрат хлористого марганца нагревают в фарфоровой чашке при 60 °С, при этом соль частично обезвоживается, переходя в $MnCl_2 \cdot 2H_2O$, и плавится в кристаллизационной воде. Полученный дигидрат переносят в фарфоровую (или из тугоплавкого стекла) трубку и вставляют ее в наклонно установленную трубчатую электропечь (*под тягой*) так, чтобы нижний конец трубки выступал из печи не более чем на 3 см. К концу трубки подсоединяют на корковой пробке большой шамотовый или графитовый тигель, служащий приемником. Трубку нагревают до 700 °С и через тройник в трубку и в приемник пропускают газообразный хлористый водород. Примерно в течение 30 мин в приемник стекает соляная кислота. Затем заменяют приемник другим и усиливают ток хлористого водорода. Расплавленный $MnCl_2$ стекает из трубки и застывает в приемнике в виде розовой кристаллической массы. Следует помнить, что расплавленный $MnCl_2$, в отличие от затвердевшего, чрезвычайно чувствителен к воздуху, вызывающему потемнение препарата. Полученный препарат возможно быстрее измельчают в ступке, нагретой до 150 °С.

МЕДЬ

Cuprum | Copper | Kupfer

Cu Ат. в. 63,54

Свойства

Розово-красный очень мягкий и ковкий металл. Пл. 8,94 г/см³. Т. пл. 1083, т. кип. 2580 °С. При комнатной температуре медь устойчива по отношению к воздуху; сильно накаленная металлическая медь на воздухе сгорает. Нерастворима в разб. HCl и H_2SO_4, растворима в HNO_3 и в конц. H_2SO_4. При доступе воздуха медленно растворяется в водном аммиаке.

Приготовление

Порошкообразную медь можно получить восстановлением из соединений меди металлами или водородом, например:

$$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu\downarrow$$

1. В фарфоровую чашку наливают холодный насыщенный раствор $CuSO_4$ (ч.) и вносят порциями цинковую пыль (она не должна содержать примесей, нерастворимых в 10%-ной HCl), просеянную через тонкое сито. После введения 10 г цинковой пыли раствор нагревают до 80 °С и последующие порции цинка вносят в горячий раствор. Прибавление Zn заканчивают, когда раствор, нагретый до 80 °С, еще имеет слабо-голубой цвет (на 100 мл

раствора требуется 10—15 г цинковой пыли). Получившийся чрезвычайно раздробленный порошок меди оседает на дно в виде тяжелого темно-красного осадка.

Жидкость над осадком сливают и осадок возможно тщательно промывают водой декантацией. Затем к осадку для удаления следов цинка прибавляют при перемешивании 10%-ную HCl (ч.) до прекращения вскипания раствора. Осадок снова промывают декантацией, отсасывают на воронке Бюхнера и промывают на воронке до нейтральной реакции промывных вод. Чтобы порошок не спекался и сохранялся в тонкораздробленном состоянии с большой поверхностью, его не высушивают, а применяют в виде пасты, которую следует хранить в хорошо закупоренной банке.

Полученный препарат вполне пригоден в качестве катализатора при разложении солей диазония.

2. В фарфоровой чашке смешивают 100 г $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (ч.) с 15 г крупного порошка Al и небольшим количеством воды и перемешивают. В конце реакции добавляют еще немного воды. Когда жидкость над осадком станет бесцветной и прозрачной удаляют крупные зерна непрореагировавшего алюминия, осадок декантируют водой и отсасывают на воронке Бюхнера.

Полученную кашицу переносят в колбу, снабженную мешалкой с водяным или ртутным затвором, заливают 100 мл 20%-ной HCl (ч.), вытесняют из колбы воздух водородом и нагревают до 70—90 °С при перемешивании до прекращения растворения остатков непрореагировавшего алюминия. После охлаждения реакционной смеси осадок промывают водой декантацией до исчезновения кислой реакции промывных вод, затем отсасывают на воронке Бюхнера и промывают этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. Полученную смесь сушат сначала на воздухе, а в конце — слабо нагревая в струе водорода.

3. В очень раздробленном состоянии медь можно получить при восстановлении окиси меди водородом.

В трубку с расширением посередине помещают порошкообразную CuO (около 50 г) и пропускают водород до полного вытеснения воздуха. Затем, не прекращая тока водорода, трубку осторожно подогревают до 135—150 °С до тех пор, пока черная CuO не перейдет в розовый порошок меди. После этого нагревание прекращают и охлаждают трубку в токе водорода.

Если восстановление CuO проводят в трубчатой печи при 500—520 °С, то медь получается в виде спекшейся массы, довольно устойчивой на воздухе (побурение начинается через 16—20 ч).

МЕДЬ(II) АЗОТНОКИСЛАЯ [МЕДЬ(II) НИТРАТ]

Cuprum nitricum | Copper nitrate | Kupfernitrat

$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ Мол. в. 241,60

Свойства

Темно-синие кристаллы ромбической системы, расплывающиеся во влажном воздухе. Пл. 2,04 г/см³. Т. пл. 114,5 °С. Реактив очень хорошо растворим в воде (55,6% безводной соли при 20 °С) и этиловом спирте, растворяется в NH_4OH с образованием интенсивно-синего раствора.

При сильном нагревании разлагается, давая сначала основную соль $4CuO \cdot 3N_2O_5$, затем CuO. Бумага, пропитанная спиртовым раствором $Cu(NO_3)_2$, при высушивании самовоспламеняется.

Приготовление

Азотнокислую медь получают при растворении металлической меди в разбавленной азотной кислоте:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

В фарфоровую чашку наливают (*под тягой*) 220 мл воды, 220 мл HNO_3 (пл. 1,40) и вносят 55 г медной проволоки (порциями по 10 г). По окончании бурной реакции раствор нагревают при 60 °С до прекращения выделения бурых паров окислов азота, затем приливают 110 мл воды, перемешивают и фильтруют. Фильтрат упаривают при 60—70 °С до плотности 1,79—1,8 (при этой температуре). Выпавшие при охлаждении кристаллы быстро отсасывают на воронке Бюхнера, слегка промывают их очень небольшим количеством холодной воды и немедленно переносят в банку с притертой пробкой. Маточный раствор при упаривании дает еще значительное количество препарата.

Выход 150—170 г (70—80%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

МЕДЬ БРОМИСТАЯ [МЕДЬ ОДНОБРОМИСТАЯ, МЕДЬ(I) БРОМИД]

Cuprum bromatum Cuprum monobromatum	Cuprous bromide	Kupferbromür Cuprobromid

CuBr Мол. в. 143,45

Свойства

Бесцветные прозрачные кристаллы в форме тетраэдров. Пл. 4,718 г/см³. Т. пл. 504, т. кип. 1357 °С. Реактив очень мало растворим в воде (ПР = $5{,}25 \cdot 10^{-9}$ при 25 °С), растворим в NH_4OH и конц. HCl с образованием комплексов. Во влажном состоянии быстро окисляется, особенно на свету.

Приготовление

Работу следует проводить при искусственном освещении, оберегая препарат от дневного света.

Бромистую медь можно получить восстановлением солей двухвалентной меди металлической медью в присутствии бромистого калия:

$$CuSO_4+4KBr+Cu=2K[CuBr_2]+K_2SO_4$$

$$K[CuBr_2]=KBr+CuBr\downarrow$$

В раствор 175 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (ч.) в 700 мл воды приливают раствор 160 г KBr (ч.) в 400 мл воды и вносят 430 г порошка меди (приготовление см. в разд. «Медь»). Смесь нагревают на водяной бане до появления слабо-зеленой окраски раствора. Полученный раствор, содержащий комплекс $K[CuBr_2]$, фильтруют в бутыль с 10 л воды. Выпавший белый порошок CuBr отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 1%-ным раствором бромистоводородной кислоты до удаления SO_4^{2-}, затем этиловым спиртом и сушат при 105—110 °С, непрерывно перемешивая.

Выход 140 г (72%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

МЕДЬ БРОМНАЯ [МЕДЬ ДВУБРОМИСТАЯ, МЕДЬ(II) БРОМИД]

Cuprum bibromatum	Cupric bromide	Kupferbromid Cupribromid

$CuBr_2$ Мол. в. 223,36

Свойства

Черные кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Пл. 4,710 г/см³. При 498 °С реактив плавится, выделяя бром и превращаясь в смесь CuBr и $CuBr_2$. Частичное разложение происходит уже при кипячении водного раствора

$CuBr_2$. Соль хорошо растворяется в воде (55,9% при 20 °С), образуя изумрудно-зеленый раствор; растворима в этиловом спирте, ацетоне и пиридине.

Приготовление

1. Бромную медь можно получить растворением окиси меди в бромистоводородной кислоте:

$$CuO+2HBr=CuBr_2+H_2O$$

Растворяют CuO (ч.) в бромистоводородной кислоте (ч.) до получения насыщенного раствора и фильтруют. Фильтрат упаривают на водяной бане до образования почти насыщенного раствора. Этот раствор выдерживают в вакуум-эксикаторе над конц. H_2SO_4 несколько дней, при этом он почти совершенно затвердевает (для ускорения высыхания массу ежедневно растирают). Можно также выпарить раствор почти досуха в вакууме.

2. $CuBr_2$ можно получать прямым синтезом из меди и брома.

Суспендируют в воде 100 г порошка меди и при постоянном перемешивании постепенно приливают (*под тягой*) 275 г брома (ч.), пока на дне реакционного сосуда не останется лишь незначительный остаток Cu. По охлаждении (реакция идет с выделением тепла) темный раствор $CuBr_2$ фильтруют через вату и упаривают, лучше всего в вакууме. Кристаллы быстро отсасывают на воронке Бюхнера и немедленно переносят в банку с притертой пробкой.

Выход ~250 г (~70%).

Если в качестве исходного продукта используют технический бром, то раствор $CuBr_2$ перед упариванием следует прокипятить с древесным углем для удаления органических примесей.

МЕДЬ(II) ГИДРООКИСЬ

Cuprum hydroxydatum	Cupric hydroxide	Kupferhydroxid Cuprihydroxid

$Cu(OH)_2$ Мол. в. 97,55

Свойства

Кристаллический $Cu(OH)_2$ — ярко-голубые кристаллы в виде пластинок или игл. Есть указание, что кристаллический препарат устойчив до 100 °С. Осажденный из растворов $Cu(OH)_2$ представляет собой голубой аморфный порошок, пл. 3,368 г/см³. Уже при 70—90 °С темнеет, разлагаясь на CuO и H_2O. Почти нерастворим в воде (ПР = $5 \cdot 10^{-20}$).

Гидроокись меди является слабым основанием ($K_2 = 7{,}9 \cdot 10^{-14}$ при 25 °С).

Приготовление

1. $Cu(OH)_2$ в виде пасты можно получить, действуя щелочью на раствор соли Cu^{2+}:

$$CuSO_4+2NaOH=Cu(OH)_2\downarrow+Na_2SO_4$$

Растворяют 100 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1500 мл воды и фильтруют. В фильтрат добавляют 2 мл глицерина и приливают отфильтрованный раствор 34—36 г NaOH в 2 л воды до тех пор, пока серо-зеленый вначале осадок не приобретет ярко-голубой окраски.

После отстаивания жидкость по возможности быстро декантируют и осадок заливают холодной дистиллированной водой, содержащей 1 мл глицерина. После отстаивания осадок многократно промывают декантацией, добавляя каждый раз к воде 1 мл глицерина. Промывание проводят до отрицательной реакции промывных вод на SO_4^{2-} (отсутствие мути при добавлении раствора $BaCl_2$). Осадок отсасывают на воронке Бюхнера и промывают на фильтре (к воде для промывки добавляют глицерин) до тех пор, пока проба, растворенная в соляной кислоте, не перестанет давать реакцию на SO_4^{2-} в течение 3—5 мин. После полного удаления SO_4^{2-} жидкость сливают. Полученную густую пасту растирают в фарфоровой ступке с 2 мл глицерина и в таком виде хранят.

Выход 120 г.

Примечание. Назначение глицерина — препятствовать обезвоживанию $Cu(OH)_2$. При обычном применении этого препарата (для отделения протеинов) примесь глицерина не вредит. Если же требуется препарат без примеси глицерина, то последний легко удаляют, промывая пасту дистиллированной водой.

2. Кристаллическую $Cu(OH)_2$ можно получить следующим образом. В 1 л кипящего раствора, содержащего 290—300 г $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (ч.), постепенно при перемешивании механической мешалкой приливают раствор 330—350 г NaOH (ч.) в 1400 мл воды. Смесь упаривают до тех пор, пока не останется 50—60 мл жидкости. Осадок, состоящий из $NaNO_3$ и основной азотнокислой меди, промывают декантацией водой (около 3,5 л) пока промывные воды не станут бесцветными. Далее осадок перемешивают 1 ч с 550 мл 10%-ного раствора NaOH (ч.) и разбавляют 2 л воды.

На следующий день раствор сливают. Осадок промывают декантацией 10-кратным объемом воды до удаления NO_3^- (расход воды около 20 л), затем отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 50 °С до получения рассыпчатой массы.

Выход 112—120 г (75—85%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Маточный раствор вместе с промывными водами можно снова упарить, пока не останется 25—30 мл жидкости. Получают еще некоторое количество препарата квалификации ч. д. а.

МЕДЬ ИОДИСТАЯ [МЕДЬ ОДНОИОДИСТАЯ, МЕДЬ(I) ИОДИД]

Cuprum iodatum	Cuprous iodide	Kupferjodür Cuprojodid

CuI Мол. в. 190,44

Свойства

Белый кристаллический (кубической системы) порошок, пл. 5,62 г/см³. Т. пл. 605, т. кип. 1339 °С. При осторожном нагревании становится темно-красным, коричневым и, наконец, черным; по охлаждении приобретает первоначальную окраску. Почти нерастворим в воде (ПР = $1,1 \cdot 10^{-12}$ при 25 °С). Растворяется в конц. H_2SO_4, образуя фиолетовый раствор. Растворим также в NH_4OH, соляной кислоте и растворах KCN. Под действием яркого света разлагается с выделением иода.

Приготовление

Работу следует проводить при искусственном освещении, оберегая препарат от дневного света.

Препарат реактивной чистоты можно получить по методике, основанной на восстановлении соли двухвалентной меди сернистым ангидридом в присутствии иодистого калия:

$$2CuSO_4 + 2KI + SO_2 + 2H_2O = 2CuI\downarrow + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

Раствор 132 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (ч.) в 300 мл воды насыщают (*под тягой*) сернистым ангидридом, добавляя небольшими порциями при перемешивании 87 г KI (ч.) в виде 50%-ного раствора. Сначала раствор и выпадающий осадок имеет бурую окраску, но по мере пропускания SO_2 раствор обесцвечивается, а осадок белеет. Выпавшую CuI отсасывают на воронке Бюхнера и промывают до полного удаления SO_4^{2-} (проба промывной воды не должна мутнеть при добавлении HCl и $BaCl_2$). Промытый осадок сушат в эксикаторе над прокаленным $CaCl_2$ или в фарфоровой чашке при температуре не выше 50 °С при перемешивании.

Выход 200 г (98%).

МЕДЬ(I) ОКИСЬ (МЕДЬ ЗАКИСЬ)

Cuprum oxydulatum	Cuprous oxide	Kupferoxidul Cuprooxid

Cu_2O Мол. в. 143,08

Свойства

Карминово-красный кристаллический порошок. Получаемый иногда аморфный препарат имеет желтую или оранжевую окраску. Пл. 6,0 г/см³. Т. пл. 1235 °С. Нерастворим в воде, растворяется в NH_4OH. Соляная кислота в отсутствие воздуха превращает его в белый кристаллический порошок CuCl. Полученная сухим путем Cu_2O состоит из частиц размером приблизительно в 100 раз больше, чем Cu_2O, осажденная из растворов, но последняя значительно активнее.

Приготовление

1. Чистую Cu_2O можно получить, восстанавливая Cu^{2+} глюкозой в присутствии щелочи:

$$2CuSO_4 + 4NaOH + C_6H_{12}O_6 = Cu_2O\downarrow + 2Na_2SO_4 + C_6H_{12}O_7 + 2H_2O$$

Растворяют 120 г NaOH (ч.) в 480 мл горячей воды. После отстаивания раствор фильтруют через двойной фильтр и оставляют на сутки. Если раствор помутнеет, его необходимо еще раз профильтровать.

Растворяют 190 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (ч.) в 1100 мл теплой воды и добавляют раствор 48 г глюкозы в 32 мл воды. Смесь фильтруют, следя, чтобы фильтрат был совершенно прозрачным.

К фильтрату, нагретому до 32—35 °С (точное соблюдение температурного режима оказывает существенное влияние на качество препарата), быстро при перемешивании приливают приготовленный раствор NaOH, имеющий комнатную температуру. Через 1 ч осаждение Cu_2O заканчивается, на что указывает обесцвечивание раствора. Осадок промывают водой декантацией, отсасывают на воронке Бюхнера, промывают горячей водой до удаления SO_4^{2-} и сушат при комнатной температуре или лучше в вакууме при 40—75 °С.

2. Cu_2O можно получать сухим путем из металлической меди и окиси меди *:

$$Cu + CuO = Cu_2O$$

Смесь 10 вес. ч. порошка Cu и 12,5 вес. ч. CuO нагревают в фарфоровом тигле, помещенном в вакуумную печь, 5 ч при 1000 °С. После охлаждения препарат растирают и подвергают вторичному нагреванию в вакууме.

* Biltz W., Roheff O., Vogel H. U. Z. anorg. Chem. 1934, Bd. 220, S. 136.

МЕДЬ(II) ОКИСЬ (МЕДЬ ОКИСЬ)

Cuprum oxydatum — Copper oxide, Cupric oxide — Kupferoxid, Cuprioxid

CuO Мол. в. 79,54

Свойства

Коричнево-черный порошок, пл. 6,40 г/см³ или твердые черные кусочки. При 1026 °С распадается на Cu_2O и O_2. Под давлением плавится при 1148 °С.

Окись меди несколько растворима в NH_4OH; почти нерастворима в воде ($2,3 \cdot 10^{-3}$% при 20 °С). Препарат, полученный при низкой температуре, легко растворяется в разбавленных кислотах; сильно прокаленная CuO растворяется медленно даже в горячих концентрированных кислотах.

При нагревании в струе водорода, окиси углерода или паров некоторых органических веществ CuO легко восстанавливается до металлической меди.

Приготовление

Способы 1—4 основаны на осаждении ионов Cu^{2+} действием $NaOH$ или NH_4OH с последующим прокаливанием $Cu(OH)_2$. Можно вести осаждение в горячем растворе, сразу получая CuO:

$$CuSO_4 + 2NaOH = CuO\downarrow + Na_2SO_4 + H_2O$$

Всеми приведенными ниже способами обычно удается получать препарат, соответствующий реактиву квалификации ч. д. а.

1. В отфильтрованный горячий (80—90 °С) раствор 34,5 г $NaOH$ (ч.) в 600 мл воды вливают горячий раствор 100 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (ч.) в 400 мл воды (*не наоборот!*) и смесь нагревают при 90 °С 10—15 мин. Осадок быстро промывают 2 раза водой декантацией, переносят его на полотняный фильтр и дают жидкости стечь возможно полнее. Затем осадок смывают водой с фильтра в колбу или банку и промывают декантацией до удаления SO_4^{2-} (проба промывной жидкости при добавлении раствора $BaCl_2$ не должна мутнеть в течение 2 ч).

Жидкость декантируют, к осадку приливают 40 мл NH_4OH (ч., пл. 0,91) и оставляют на 1,5—2 ч, часто взбалтывая смесь. Суспензию разбавляют водой, декантируют, повторяют промывание с помощью NH_4OH и еще промывают водой 5—6 раз до полного удаления из осадка SO_4^{2-} (в пробе осадка, растворенного в соляной кислоте, при добавлении раствора $BaCl_2$ не должно выделяться осадка даже по истечении суток). Тщательно промытую окись меди отсасывают на воронке Бюхнера, сушат при 200—300 °С и измельчают.

Выход 28—30 г (90—95%).

2. Растворяют 500 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (техн.) в 2 л воды, добавляют 2,5 мл 30%-ной H_2O_2 и нагревают. Затем вносят 5 г CuO и кипятят, при этом примесь железа выпадает в виде $Fe(OH)_3$. Смесь фильтруют, прибавляют к горячему фильтрату прозрачный отстоявшийся раствор 180 г $NaOH$ в 900 мл воды и 20—25 мин нагревают при 80—90 °С. Выпавший осадок основных солей и $Cu(OH)_2$ постепенно переходит в черную CuO и довольно быстро оседает.

Жидкость сливают, осадок промывают декантацией до полного отсутствия SO_4^{2-} и щелочи в промывных водах, отсасывают на воронке Бюхнера и прокаливают 1—2 ч при 300 °С.

3. Для получения гранулированной CuO полужидкую массу, приготовленную по п. 1 или 2, намазывают на медный лист с углублениями и сушат при 100—150 °С. Полученные гранулы прокаливают на глиняных тарелках в электрической печи 2 ч при 920—950 °С (указанный температурный интервал необходимо точно соблюдать).

4. Чтобы избежать длительной промывки CuO, необходимой при получении препарата из $CuSO_4$ и $NaOH$, можно осадить водным аммиаком гидроокись меди и осадок $Cu(OH)_2$ с примесью основной соли $Cu_2(OH)_2SO_4$ прокалить:

$$Cu(OH)_2 = CuO + H_2O\uparrow$$

$$Cu_2(OH)_2SO_4 = 2CuO + H_2SO_4\uparrow$$

Нагретый до 60—70 °С раствор 50 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 200 мл воды обрабатывают NH_4OH, взятым в небольшом избытке. Выпавший осадок переносят на полотняный фильтр и оставляют на сутки. На следующий день влажный осадок переносят в муфельную печь, по возможности быстро нагревают до 800—900 °С и выдерживают при этой температуре 2—3 ч.

Выход 150 г (~95%). Примесь SO_4^{2-} в препарате не превышает 0,02%.

5. Окись меди можно получить прокаливанием на воздухе мелкого порошка металлической меди.

В горячий раствор 400 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 2 л воды вносят 25 мл 10%-ной H_2SO_4 и 100 г чистых обрезков листового железа или 150 г гранулированного цинка. Смесь, периодически перемешивая, выдерживают до обесцвечивания жидкости (полное выделение меди). Раствор сливают, а осадок дважды промывают декантацией горячей 10%-ной H_2SO_4 для растворения оставшегося Fe (или Zn). Далее осадок меди отсасывают на воронке Бюхнера и промывают горячей водой, следя за тем, чтобы поверхность осадка была все время покрыта водой, до отрицательной реакции промывных вод на SO_4^{2-} (проба с раствором $BaCl_2$).

Влажный порошок меди переносят в фарфоровую чашку и прокаливают в электрической печи при 700—800 °С 2—3 ч, изредка перемешивая. После охлаждения крупные гранулы разбивают в фарфоровой ступке, просеивают через сито с отверстиями не более 1 мм и снова прокаливают 1 ч. Чем суше порошок меди, взятый для прокаливания, и чем чаще перемешивают порошок во время прокаливания, тем мельче получаются гранулы.

Выход 120 г (95%).

6. Для получения активной CuO с развитой поверхностью и легко растворимой в кислотах влажный препарат, полученный по п. 1 или 2, сушат 6 ч при 110—120 °С и переносят в плотно закрывающуюся банку.

МЕДЬ(II) СЕРНОКИСЛАЯ [МЕДЬ(II) СУЛЬФАТ, МЕДНЫЙ КУПОРОС*]

Cuprum sulfuricum — Copper sulphate, Blue vitriol — Kupfersulfat, Kupfervitriol

$CuSO_4$ Мол. в. 159,60
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ Мол. в. 249,68

Свойства

Безводный препарат — белый порошок, пл. 3,606 г/см³. Жадно притягивает воду, образуя гидраты. Остаточная влажность воздуха над безводной $CuSO_4$ составляет 1,40 мг/л H_2O при 25 °С.

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ — синие кристаллы триклинной системы, пл. 2,284 г/см³. На воздухе гидрат несколько выветривается. Выше 100 °С начинает терять кристаллизационную воду, переходя последовательно в голубые гидраты $CuSO_4 \cdot 4H_2O$, $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ и $CuSO_4 \cdot H_2O$, при 220 °С образует безводную $CuSO_4$. При 653 °С начинается распад на CuO и SO_3, который заканчивается при 720 °С.

Сернокислая медь растворима в воде (18,7% безводной соли при 25 °С), реакция раствора слабокислая. Растворима в разбавленном этиловом спирте, нерастворима в абсолютном этиловом спирте. Растворяется в конц. HCl со значительным поглощением тепла.

* Термин «медный купорос» относится только к пятиводному препарату.

Приготовление

1. Препарат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, соответствующий реактиву квалификации х. ч., можно получить растворением чистой меди в смеси серной и азотной кислот:

$$3Cu + 2HNO_3 + 3H_2SO_4 = 3CuSO_4 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

В фарфоровую чашку емкостью 1 л (установленную *под тягой*) помещают 200 г электролитической меди в виде проволоки или стружек и приливают 125 мл H_2SO_4 (ч. д. а., пл. 1,84). Смесь нагревают до 70—80 °С и добавляют порциями (по 4—5 мл) 40 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,40). (*Осторожно! Остерегаться брызг!*). Если выделяются кристаллы $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, то следует добавить 80—100 мл воды.

По окончании реакции раствор сливают с оставшейся меди, упаривают его до образования пленки кристаллов и охлаждают. На следующий день кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством воды. К непрореагировавшей меди добавляют медную стружку (до общей массы 200 г), 110 мл H_2SO_4 и 40 мл HNO_3 и повторяют синтез.

Полученные от каждой операции кристаллы отдельно растворяют в горячей воде (600 мл на 400 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$), фильтруют, фильтрат упаривают до образования пленки кристаллов и охлаждают. Необходимо провести по крайней мере 2—3 перекристаллизации, чтобы получить препарат х. ч.

2. Технический медный купорос можно очистить химическим путем, осаждая железо в виде $Fe(OH)_3$ с помощью NaOH и H_2O_2 (многократная перекристаллизация не освобождает препарат от железа).

В горячий раствор 200 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 1 л воды приливают 5 мл 3%-ной H_2O_2 и 10 мл 20%-ного раствора NaOH, кипятят 5—10 мин и фильтруют. Фильтрат упаривают до появления кристаллической пленки и охлаждают. Выпавшие кристаллы дважды перекристаллизовывают, как указано в п. 1.

Получают препарат, свободный от Fe и содержащий не более 0,01% H_2SO_4. Далее соль нагревают 24 ч при 105 °С (образуется моногидрат $CuSO_4 \cdot H_2O$) и выдерживают 1—2 дня в эксикаторе над 13%-ной H_2SO_4 до постоянной массы.

Полученный препарат точно отвечает формуле $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Он очень устойчив, водные растворы его совершенно прозрачны. Вполне пригоден в качестве исходного вещества при установке титра.

3. Для приготовления безводного препарата мелкокристаллическую $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ нагревают в плоской фарфоровой чашке на песочной бане при температуре не выше 220 °С, постоянно перемешивая. Полученный белый порошок (серый — при перегревании) растирают в горячей ступке и переносят в сухую, плотно закрывающуюся банку.

МЕДЬ(II) УГЛЕКИСЛАЯ ОСНОВНАЯ [МЕДЬ(II) КАРБОНАТ ОСНОВНОЙ]

Cuprum oxydatum carbonicum	Cupric carbonate basic	Basisches Cuprikarbonat

$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$* Мол. в. 221,10

Свойства

Светло-зеленый тонкозернистый аморфный порошок, пл. 4,0 г/см³. При нагревании до 150 °С не изменяется, при 200 °С реактив разлагается и чернеет, переходя в CuO. Нерастворим в воде, растворяется в кислотах с образованием соответствующих медных солей, а также в водных растворах цианидов, солей аммония и щелочных карбонатов с образованием комплексных соединений меди.

* Состав отвечает этой формуле лишь приблизительно.

Приготовление

Основную углекислую медь можно получить, действуя кислым углекислым натрием на соли двухвалентной меди:

$$2CuSO_4 + 4NaHCO_3 = CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + 3CO_2\uparrow + H_2O$$

В фарфоровой ступке равномерно смешивают 125 г тонко растертой сухой соли $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 95 г тонко растертого сухого $NaHCO_3$. Полученную смесь вносят небольшими порциями при быстром перемешивании в 1 л кипящей воды, находящейся в стакане емкостью 2 л. В результате выделения CO_2 раствор вспенивается. Очередную порцию смеси вносят лишь после того, как поверхность воды освободится от пены. В конце реакции смесь кипятят 10—15 мин. Получается быстро оседающая суспензия основной углекислой меди.

После отстаивания осадок промывают водой декантацией до отрицательной реакции промывных вод на SO_4^{2-} (проба с раствором $BaCl_2$), затем отсасывают на воронке Бюхнера. Препарат сушат спачала между листами фильтровальной бумаги, затем при 80—100 °С.

Выход 48—50 г.

МЕДЬ(II) УКСУСНОКИСЛАЯ [МЕДЬ(II) АЦЕТАТ]

Cuprum aceticum	Copper acetate Cupric acetate	Kupferacetat Cupriacetat

$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ Мол. в. 199,64

Свойства

Темные голубовато-зеленые кристаллы моноклинной системы или мелкокристаллический порошок. Пл. 1,882 г/см³. Реактив растворим в воде и этиловом спирте. Выше 100 °С теряет кристаллизационную воду.

Приготовление

Препарат, соответствующий квалификации ч. д. а., можно получить, растворяя осажденную и промытую углекислую медь в уксусной кислоте.

Предварительно готовят углекислую медь. Растворяют 50 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (ч.) в 500 мл горячей воды и жидкость фильтруют в горячий (60 °С) раствор 57 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ в 240 мл воды при энергичном перемешивании. Осадку дают отстояться, затем отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 10—15 раз декантацией горячей водой (по 300 мл) до полного удаления SO_4^{2-} (проба с $BaCl_2$). Осадок суспендируют в 300 мл воды, добавляют 2 мл NH_4OH (пл. 0,91), декантируют жидкость и еще 3 раза промывают с NH_4OH и 3 раза чистой водой.

Наливают в чашку 180 мл воды, нагревают до 60 °С, добавляют 21 мл ледяной CH_3COOH (ч. д. а.) и постепенно вносят отмытый осадок углекислой меди. Нерастворившийся осадок отсасывают на воронке Бюхнера, а фильтрат упаривают (*под тягой*) до $^1/_3$ объема и охлаждают. Кристаллы немедленно отсасывают, промывают 2 мл воды и сушат при комнатной температуре. Маточный раствор упаривают, добавляя перед кристаллизацией 5 мл 25%-ной CH_3COOH, и получают еще некоторое количество продукта.

Выход 32—35 г (80—88%).

МЕДЬ ХЛОРИСТАЯ [МЕДЬ ОДНОХЛОРИСТАЯ, МЕДЬ(I) ХЛОРИД]

Cuprum chloratum Cuprum monochloratum	Cuprous chloride	Kupferchlorür Cuprochlorid

$CuCl$ Мол. в. 98,99

Свойства

Белые тетраэдрические кристаллы, быстро зеленеющие на воздухе вследствие образования основной соли. Пл. 3,53 г/см³. Т. пл. 430, т. кип. 1490 °С. Реактив очень мало растворим в воде (0,0062% при 20 °С, ПР = $1{,}2 \cdot 10^{-6}$); растворяется в NH_4OH, горячей конц. HCl и растворах хлоридов щелочных металлов (KCl, $NaCl$). Из растворов в HCl и хлоридах $CuCl$ снова осаждается при разбавлении водой.

Приготовление

1. Хлористую медь можно получить восстановлением солей двухвалентной меди металлической медью в присутствии хлоридов:

$$CuSO_4 + Cu + 2NaCl = 2CuCl\downarrow + Na_2SO_4$$

Растворяют 240 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (ч.) и 480 г $NaCl$ (ч.) в 2 л воды при 70 °С и в раствор подвешивают марлевый мешочек с 240 г свежеосажденной меди * (приготовление см. в разд. «Медь»). Через 10 мин жидкость обесцвечивается. Раствор быстро фильтруют в стеклянную бутыль, содержащую 5 л воды и 20 мл соляной кислоты (ч., пл. 1,19), при этом сразу же выделяется белый осадок $CuCl$. Реакционную смесь выдерживают 2 ч, затем жидкость декантируют и осадок быстро отсасывают на воронке с полотняным фильтром.

Полученный осадок размешивают в воронке с 40 мл 2%-ной соляной кислоты (ч.) и снова отсасывают; такую промывку повторяют до полного удаления SO_4^{2-} (проба с $BaCl_2$). Затем осадок промывают несколько раз этиловым спиртом, помещают тонким слоем в фарфоровую чашку и сушат (*под тягой*, соль пылит) при 100 °С, часто перемешивая.

Выход 90—95 г (94—97%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Препарат можно получить, используя в качестве восстановителя Cu^{2+} сернистокислый натрий:

$$2CuSO_4 + Na_2SO_3 + 2NaCl + H_2O = 2CuCl\downarrow + 2Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

Раствор 250 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (ч.) и 125 г $NaCl$ (ч.) в 900 мл воды нагревают и фильтруют. В фильтрат вносят отфильтрованный раствор 240 г Na_2SO_3 в 530 мл воды и нагревают до получения светло-голубого раствора. Выпадающий осадок $CuCl$ обрабатывают, как указано в п. 1.

3. Позеленевший препарат $CuCl$, содержащий основные соли Cu^{2+}, становится белоснежным при промывании 0,2 н. HCl.

4. Хлористую медь очень высокой чистоты (пригодную для выращивания оптических кристаллов) можно получить следующим образом.

Из металлической меди, HNO_3 и HCl (все вещества ос. ч.) готовят раствор $CuCl_2$, как указано в разд. «Медь хлорная», п. 1. В этот раствор пропускают (*под тягой*) SO_2, получаемый обычным путем из Na_2SO_3 и HCl. Выпавший осадок $CuCl$ отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 2%-ной HCl (ос. ч.), затем этиловым спиртом и сушат при 40—50 °С между листами пер-

* Вместо медного порошка в раствор можно опустить спирали из электролитной меди (например, тонкого медного провода, очищенного от изоляции) так, чтобы вся жидкость была ими пронизана. Однако в этом случае восстановление длится несколько часов.

гаментной бумаги. Высушенный препарат помещают в стеклянную ампулу и дважды перегоняют при 600 °С в вакууме ($5 \cdot 10^{-2}$ — $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.).

Получается $CuCl$ в виде совершенно бесцветных прозрачных кристаллов. Выход 94—97%.

МЕДЬ ХЛОРНАЯ [МЕДЬ ДВУХЛОРИСТАЯ, МЕДЬ(II) ХЛОРИД]

Cuprum bichloratum	Copper chloride Cupric chloride	Kupferchlorid Cuprichlorid

$CuCl_2$ Мол. в. 134,44

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ Мол. в. 170,48

Свойства

Безводный реактив — желто-бурая гигроскопичная масса, пл. 3,054 г/см³. Т. пл. 630 °С. При 993 °С разлагается, выделяя хлор.

Гидрат $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ — зеленые призматические кристаллы ромбической системы, расплывающиеся на воздухе. Пл. 2,38 г/см³.

Реактив хорошо растворим в воде (43,1% безводной соли при 17 °С), метиловом (12% при 20 °С) и этиловом (26,3% при 20 °С) спиртах; растворим в диэтиловом эфире и пропиловом спирте и несколько растворим в амиловом спирте.

Приготовление

1. Кристаллогидрат $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ квалификации ч. д. а. можно получить растворением меди в царской водке:

$$3Cu + 2HNO_3 + 6HCl = 3CuCl_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

В фарфоровую чашку наливают 135 мл воды, 140 мл HCl (ч., пл. 1,19) и 43 мл HNO_3 (ч., пл. 1,40) и в полученную смесь вносят 50 г медной проволоки, нарезанной мелкими кусками. Реакция идет сначала очень бурно, затем ослабевает; в конце реакции смесь подогревают.

Раствор фильтруют, фильтрат упаривают до $^1/_3$ объема и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и затем растворяют в воде. Раствор снова упаривают до появления тонкой кристаллической пленки и охлаждают. Кристаллы $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ хорошо отсасывают на воронке Бюхнера, промывают этиловым спиртом и, рассыпав тонким слоем на стеклянной пластинке, сушат при 30 °С, изредка перемешивая. Когда зеленые кристаллы станут зеленовато-голубыми, температуру повышают до 50 °С и сушат при этой температуре до тех пор, пока кристаллы перестанут прилипать к стеклянной палочке. Следует внимательно наблюдать за процессом сушки: слишком длительное нагревание может повести к побурению препарата.

2. Для получения безводного препарата нагревают дигидрат $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ в токе сухого хлористого водорода при 140—150 °С. Полученную массу переносят в эксикатор с конц. H_2SO_4 и $NaOH$ и выдерживают до удаления адсорбированного хлористого водорода.

3. Для получения безводного $CuCl_2$ можно использовать метод, основанный на отгонке азеотропной смеси спирт — вода *.

В колбу Вюрца вносят 17 г $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, приливают 120 мл абсолютного этилового спирта и отгоняют 110 мл дистиллята. После высушивания остатка получается безводный $CuCl_2$ с почти стехиометрическим выходом (13 г). Содержание $CuCl_2$ 99,9%.

Вместо абсолютного спирта можно брать смесь 95%-ного спирта с дихлорэтаном, бензолом, толуолом или ксилолом.

* Христов Д., Ненов Н., Караиванов С. Докл. Болгарской АН, 1960, т. 13, № 3, с. 257, см. также РЖХ, 1961, № 24, В 11.

16 Заказ 812

4. Безводную хлорную медь, не содержащую примесь основных солей, можно получить *, пропуская (*под тягой*) хлористый водород или добавляя хлористый ацетил CH_3COCl в раствор уксуснокислой меди в безводной уксусной кислоте.
Выход ~97%.

МЫШЬЯК

Arsenicum	Arsenic	Arsen

As   Ат. в. 74,92

Свойства

Серовато-белые с сильным металлическим блеском очень хрупкие кристаллы. На воздухе реактив быстро покрывается слоем окислов, теряя блеск. Пл. 5,727 г/см³ при 14 °С. Т. возг. 612, т. пл. 817 °С под давлением 36 бар. Нагретый до 200 °С мышьяк фосфоресцирует при доступе кислорода.

Нерастворим в воде и кислотах, кроме HNO_3 и царской водки. Известно несколько аллотропических форм мышьяка.

Мышьяк и все его соединения *чрезвычайно ядовиты*.

Приготовление

Работу следует проводить под тягой.

1. Для очистки продажного мышьяка от окислов его кипятят с 10—15%-ным раствором $K_2Cr_2O_7$ и небольшим количеством H_2SO_4, затем хорошо промывают водой, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром и сушат. Легколетучий As_2O_3 можно также удалить, нагревая препарат в токе CO_2 при 360—365 °С (ниже температуры возгонки мышьяка).

2. Совершенно свободный от сурьмы препарат получают следующим образом.

В раствор мышьяковокислого натрия Na_3AsO_4 (ч.) прибавляют магнезиальную смесь. Выпавший осадок $MgNH_4AsO_4$ отфильтровывают, растворяют в соляной кислоте, приливают NH_4OH до начала выпадения осадка $MgNH_4AsO_4$ и фильтруют. В отдельной пробе фильтрата определяют количество NH_4OH, необходимое для полного осаждения As в виде $MgNH_4AsO_4$, и рассчитывают количество NH_4OH для осаждения As во всем реакционном растворе. Затем к раствору добавляют 90% необходимого количества NH_4OH, чтобы часть As вместе с примесью Sb осталась в растворе.

Выпавший кристаллический осадок промывают водой и сушат при 60—70°. Затем кристаллы смешивают с равным весовым количеством сахарного угля и нагревают в длинной кварцевой пробирке до 700 °С, при этом возгоняется чистый мышьяк.

МЫШЬЯК ТРЕХСЕРНИСТЫЙ [МЫШЬЯК(III) СУЛЬФИД]

Arsenicum trisulfuratum	Arsenic sulfide	Arsentrisulfide

As_2S_3 Мол. в. 246,04

Свойства

Желтая аморфная рассыпчатая масса, пл. 3,43 г/см³. Т. пл. 300 °С, кипит без доступа воздуха при 707 °С. Почти нерастворим в воде ($5,17\times10^{-5}$% при 18 °С); при кипячении с водой выделяется некоторое количество H_2S и следы мышьяковистой кислоты.

---

* Hardt H. D. Z. anorg. Chem, 1959, Bd. 301, № 1—2, S. 87.

Приготовление

Препарат можно получить, используя следующие реакции:

$$As_2O_3+2NaOH=2NaAsO_2+H_2O$$

$$NaAsO_2+2H_2S=NaAsS_2+2H_2O$$

$$2NaAsS_2+2HCl=As_2S_3\downarrow+2NaCl+H_2S\uparrow$$

Растворяют 12 г As_2O_3 в растворе 8 г NaOH в 25 мл воды и жидкость насыщают (*под тягой*) сероводородом. Затем полученный раствор тиосоли вливают в 50 мл HCl (ч., пл. 1,12). Выпавший осадок As_2S_3 отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой до удаления Cl^- и сушат в вакууме.
Выход 15 г (почти 100%).

МЫШЬЯК ТРЕХХЛОРИСТЫЙ [МЫШЬЯК(III) ХЛОРИД]

Arsenicum trichloratum	Arsenic trichloride Arsenious chloride	Arsentrichlorid Arsenchlorür

$AsCl_3$ Мол. в. 181,28

Свойства

Бесцветная маслообразная жидкость, пл. 2,163 г/см³. Дымит на воздухе. Т. пл. —18, т. кип. 131,4 °С. Реактив растворим в воде (на 1 моль $AsCl_3$ требуется 9 моль воды); полученный раствор можно разбавить вдвое, при дальнейшем разбавлении происходит гидролиз $AsCl_3$ с выделением осадка As_2O_3. Чистый $AsCl_3$ растворяет иодистые соли щелочных металлов, а также серу, фосфор и масла.

Треххлористый мышьяк *чрезвычайно ядовит*.

Приготовление

Работу следует проводить под сильной тягой.

1. Сухой хлор пропускают в реторту с мышьяком и по мере образования $AsCl_3$ отгоняют его в приемник. Дистиллат подвергают вторичной перегонке над порошком мышьяка для освобождения от избыточного растворенного хлора. Реторту можно заменить колбой Вюрца.

2. Препарат можно получить, обрабатывая трехокись мышьяка хлористым водородом при нагревании:

$$As_2O_3+6HCl=2AsCl_3\uparrow+3H_2O\uparrow$$

В трубку из молибденового стекла помещают 30 г As_2O_3 и соединяют один конец трубки с приемником, а другой — с аппаратом для получения газообразного HCl. Трубку нагревают (горелкой или в электрической печи) до 200 °С и пропускают через нее медленный ток хлористого водорода. Отгоняющийся дистиллат разделяется в приемнике на два слоя, из которых нижний представляет собой $AsCl_3$. Его отделяют в делительной воронке и дважды перегоняют в слабом вакууме, отбрасывая первую и последнюю фракции.
Выход ~40 г (~55%).

НАТРИЙ

Natrium	Sodium	Natrium

Na   Ат. в. 22,99

Свойства

Серебристо-белый блестящий металл, при обычной температуре мягкий, как воск. Пл. 0,9725 г/см³ при 0 °С. Т. пл. 97,8 °С. Начинает испаряться при 100 °С, хотя кипит при 877,5 °С.

Во влажном воздухе быстро окисляется, покрываясь коркой NaOH. С водой реагирует чрезвычайно бурно, плавясь и выделяя водород. Большой кусок натрия, брошенный в воду, сильно взрывается и может причинить опасные повреждения. Пары натрия разъедают стекло. Металл следует хранить под слоем керосина (имеющего нейтральную реакцию) или вазелинового масла.

Очистка*

1. Натрий, который при хранении в керосине покрылся коркой, очищают следующим образом.

Кусок металла помещают в смесь 3 об. ч. керосина и 1 об. ч. амилового спирта и трут тряпочкой, намотанной на стеклянную палочку, пока поверхность металла не станет серебристой. Затем погружают его в керосин, содержащий 5% амилового спирта, и моют очищенным керосином с добавкой 0,5—1% того же спирта.

Через некоторое время металл покрывается желтым слоем амилата натрия, который легко стирается фильтровальной бумагой. Таким же методом можно очистить калий и литий.

2. Чтобы сохранить натрий с серебристо-белой поверхностью неограниченное время, поступают следующим образом.

Натрий расплавляют под бензином (т. кип. 120—150 °С) при температуре около 110 °С (*огнеопасно!*) при взбалтывании и охлаждают до 80 °С. Затвердевшие капли переносят в свежую порцию горячего (70—80 °С) бензина, после чего помещают их в расплавленный парафин (нагретый до 60—70 °С) и дают парафину затвердеть. В таком виде натрий хранится любое время. В случае необходимости парафин расплавляют, нагревая до 60 °С, блестящие шарики натрия пинцетом переносят в бензин и затем высушивают фильтровальной бумагой.

3. Для переработки лабораторных остатков натрия их отжимают между листами фильтровальной бумаги и расплавляют под толуолом. Блестящий металл отделяют от нерасплавившихся частичек.

Приготовление тонкоизмельченного натрия

1. В прочной круглодонной колбе с обратным холодильником нагревают натрий под слоем ксилола до энергичного кипения последнего (*огнеопасно!*). Затем холодильник снимают, колбу закрывают пробкой, обертывают полотенцем и сильно встряхивают. Получается натрий в чрезвычайно раздробленном, очень реакционноспособном состоянии. Размер зерен можно широко варьировать, вплоть до частиц, не различаемых визуально, в зависимости от силы встряхивания. Благодаря тому, что полученная пыль не прилипает к стеклу, ее легко смыть толуолом в другой сосуд. Толуол сливают декантацией, а натрий заливают, например, абсолютным диэтиловым эфиром.

2. Натрий расплавляют под парафином, для чего его вносят порциями по 100 г в 6-кратное количество расплавленного парафина. Смесь нагревают до 120—125 °С, при этом жидкий натрий собирается на дне сосуда. Если содержимое колбы в течение 10 мин беспрерывно сильно и довольно быстро перемешивать, то жидкий натрий превращается в мельчайшие шарики (диаметром 0,2—0,1 мм). Большую часть жидкого парафина удаляют декантацией, а остаток — промыванием теплым (50 °С) лигроином.

---

* О заполнении чистым натрием стеклянных ампул см. Watt G. W., Sowards D. M. J. Am. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 18, p. 4742.

НАТРИЙ АЗОТИСТОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ НИТРИТ)

Natrium nitrosum — Sodium nitrite — Natriumnitrit

$NaNO_2$ — Мол. в. 69,00

Свойства

Мелкие бесцветные или слабо-желтоватые кристаллы ромбической системы или лучисто-кристаллическая масса. Пл. 2,168 г/см³. Т. пл. 271 °С. Реактив хорошо растворим в воде (44,9% при 19 °С), очень мало растворим в абсолютном этиловом спирте. Кислотами разлагается с выделением NO и NO_2. Проявляет свойства окислителя и восстановителя.

Водный раствор имеет щелочную реакцию; поглощая из воздуха кислород, $NaNO_2$ в растворе постепенно переходит в $NaNO_3$. Сухая соль на воздухе устойчива.

Приготовление

1. Препарат можно получить восстановлением расплавленного азотнокислого натрия металлическим свинцом:

$$NaNO_3 + Pb = NaNO_2 + PbO$$

В фарфоровом тигле плавят 50 г $NaNO_3$ с 60 г свинца. По охлаждении сплав обрабатывают минимальным количеством горячей воды и растворившуюся окись свинца осаждают, пропуская CO_2. Смесь охлаждают и отсасывают осадок, содержащий $PbCO_3$, Na_2CO_3 и $NaNO_3$. Фильтрат выпаривают досуха и остаток кипятят с 200—250 мл этилового спирта. Раствор отфильтровывают от нерастворившегося $NaNO_3$ и из фильтрата отгоняют спирт. Остается $NaNO_2$ в виде белого порошка.

Выход 30—35 г (75—85%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

2. Препарат квалификации ч. д. а. можно получить очисткой технического продукта.

Растворяют 100 г $NaNO_2$ (техн.) в 100 мл воды при 70—80 °С, вносят 1—2 г NaOH (ч.) для осаждения железа и фильтруют. Фильтрат упаривают до плотности 1,45, оставшийся раствор фильтруют и охлаждают до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы $NaNO_2$ отсасывают на воронке Бюхнера, промывают малым количеством холодной воды и переносят в банку с притертой пробкой. Маточный раствор при упаривании и кристаллизации дает еще значительное количество $NaNO_2$, требующего перекристаллизации.

Выход 75 г (75%).

3. Высокопроцентный $NaNO_2$ можно получить при взаимодействии гидроокиси натрия с этилнитритом*.

$$NaOH + C_2H_5ONO = NaNO_2 + C_2H_5OH$$

В спиртовый раствор NaOH добавляют этилнитрит и смесь оставляют на 2 суток. Затем раствор переливают в колбу и отгоняют в вакууме летучие вещества. Остаток отфильтровывают ($NaNO_2$ с выходом 91—96%) и перекристаллизовывают из воды.

Полученный препарат содержит 95,5—99,8% $NaNO_2$.

---

* Petru F., Pokorny J. Chem. Listy, 1958, v. 51, № 5, p. 964; см. также РЖХ, 1958, № 11, 35651.

НАТРИЙ АЗОТНОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ НИТРАТ)

Natrium nitricum | Sodium nitrate | Natriumnitrat Natronsalpeter

$NaNO_3$ Мол. в. 84,99

Свойства

Бесцветные кристаллы в форме ромбоэдров гексагональной системы, расплывающиеся во влажном воздухе. Пл. 2,257 г/см³. Т. пл. 306,8 °С. При 380 °С выделяется O_2 и соль переходит в $NaNO_2$, при дальнейшем нагревании выделяется смесь O_2, N_2 и NO_2. Реактив хорошо растворим в воде (46,8% при 20 °С), значительно труднее в этиловом спирте.

Очистка

1. Препарат квалификации х. ч. можно получить очисткой технического продукта *.

В фарфоровую чашку загружают 1 кг $NaNO_3$ (техн.), заливают 200—300 мл воды так, чтобы кристаллы были чуть покрыты водой, и механической мешалкой перемешивают 3—4 ч. Затем кристаллы отжимают и промывают 2—3 раза водой порциями по 30 мл. Получают около 800 г очищенного $NaNO_3$ с содержанием Cl^- до 0,01% при начальном содержании 0,5%. Промывные воды и маточные растворы собирают и используют вместо воды при обработке следующей порции технического продукта. При многократном использовании маточных растворов (6—7 раз, пока содержание $NaNO_3$ не станет 25 г/л) выход очищенного $NaNO_3$ повышается почти до 100%.

В очищенном $NaNO_3$ анализируют содержание нитритов (с реактивом Грисса). Затем 500—600 г очищенного препарата растворяют при нагревании в 400—430 мл воды и, если содержание нитритов в препарате более 0,0005%, то их разрушают кипячением со стехиометрическим количеством NH_4NO_3 в течение 2 ч:

$$NaNO_2 + NH_4NO_3 = NaNO_3 + N_2\uparrow + 2H_2O$$

Горячий раствор фильтруют и фильтрат охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 2—3 раза водой порциями по 30 мл.

Выход ~350 г.

Маточные растворы и промывные воды многократно (10—12 раз) используют для растворения очищенного $NaNO_3$, а затем для обработки технического продукта при повторных процессах очистки. При этом выход препарата квалификации х. ч. повышается.

2. Практически полную очистку $NaNO_3$ (а также других натриевых солей) от примесей Ca^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} можно осуществить с помощью ионного обмена на окисленном угле (см. разд. «Калий хлористый», приготовление п. 2).

НАТРИЯ АМАЛЬГАМА

Natrium amalgam | Sodium amalgam | Natriumamalgam

Свойства

Амальгама с содержанием Na до 1% — жидкая, от 1 до 2,5% — тестообразная, от 2,5% и выше — твердая, кристаллическая. При стоянии на воздухе амальгама покрывается пленкой NaOH в результате реакции с кислородом и водяными парами воздуха. Воду разлагает с выделением водорода, однако значительно медленнее, чем чистый натрий.

---

* О способах получения солей натрия ос. ч. см. Степин Б. Д. Труды ИРЕА, 1967, т. 30, с. 109.

Приготовление

Работу следует проводить под тягой в защитных очках и перчатках.

1. В коническую колбу * из молибденового стекла емкостью 250 мл помещают 15 г свеженарезанного натрия и наливают высококипящее минеральное масло (например, вазелиновое) слоем 1—3 см. Колбу нагревают на электроплитке до тех пор, пока натрий не расплавится. Затем из капельной воронки быстро приливают 935 г ртути (во избежание разбрызгивания на горло колбы надевают кусок картона с отверстием для трубки капельной воронки). Колбу закрывают пробкой и встряхивают до тех пор, пока не растворятся твердые частицы амальгамы. Затем колбу быстро охлаждают, масло сливают и амальгаму промывают абсолютным бензолом или лигроином.

Получают 950 г 1,5%-ной амальгамы натрия. Таким образом может быть приготовлена и 3%-ная амальгама.

2. 10%-ную амальгаму получают следующим образом.

Нагревают до 150—200 °С в железном котле (*под тягой*) 3 кг ртути и вносят 300 г натрия порциями по 5 г, бросая куски возможно быстрее один за другим. При внесении каждого куска должно появляться пламя; в противном случае усиливают нагревание и перемешивают массу железной палочкой. Жидкую массу выливают на железный лист и после затвердевания разбивают на куски, которые еще горячими переносят в плотно закрывающуюся банку.

3. Для получения твердой амальгамы в виде мелких листочков горячую, еще жидкую амальгаму выливают при энергичном перемешивании механической мешалкой в ксилол, затем отфильтровывают через сухой фильтр и быстро высушивают (лучше в вакууме).

НАТРИЙ АМИД

— | Sodium amide | Natriumamid

$NaNH_2$ Мол. в. 39,01

Свойства

Белая лучисто-кристаллическая масса. Т. пл. 208, т. кип. выше 400 °С. Водой разлагается с образованием NH_3 и NaOH. При нагревании в вакууме до 300—330 °С распадается на Na, N_2, H_2 и NH_3.

Препаратом, пожелтевшим при хранении, *пользоваться нельзя*, так как при работе с ним *возможен взрыв*.

Приготовление

Амид натрия можно получить при нагревании металлического натрия в атмосфере аммиака:

$$2Na + 2NH_3 = 2NaNH_2 + H_2\uparrow$$

В железную полированную реторту вносят 500 г натрия и через газопроводящую трубку, оканчивающуюся почти у поверхности натрия, пропускают (*под тягой*) быстрый ток сухого и очищенного от кислорода NH_3 (*попадание в реторту кислорода или воздуха может привести к взрыву!*). Для очистки NH_3 можно пропустить, например, через трубку, заполненную натриевой проволокой. Когда весь воздух из реторты будет вытеснен, натрий нагревают до 350—360 °С; реакция идет весьма быстро и почти заканчивается в течение 3—4 ч. Последние количества натрия вступают в реакцию медленно и тре-

---

* В кн.: Органические реакции. Под ред. Р. Адамса. Пер. с англ., под ред. А. Я. Берлина. Т. 1. М., Издатинлит, 1948. См. с. 371.

буется большой избыток NH_3. Когда выделяющийся из реторты газ уже не будет содержать H_2 *, реакция закончена.

Реторту охлаждают в медленном токе NH_3 до 230 °C. Затем расплавленную массу быстро выливают на железный противень и закрывают крышкой. По охлаждении $NaNH_2$ разбивают на куски, которые переносят в банку с корковой пробкой и заливают пробку парафином.

Остатки натрия переплавляют под керосином.

НАТРИЙ-АММОНИЙ ФОСФОРНОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ-АММОНИЙ ФОСФАТ)

Natrium phosphoricum ammoniatum	Ammonium sodium phosphate	Natriumammonium-phosphat

$NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ Мол. в. 209,07

Свойства

Бесцветные кристаллы моноклинной системы, пл. 1,554 г/см³. Реактив хорошо растворим в воде (16,7% при 25 °C), с фенолфталеином раствор показывает нейтральную реакцию, с лакмусом — слабощелочную. При 79 °C плавится с разложением на NH_3, H_2O и NaH_2PO_4; при 200 °C переходит, теряя воду, в $Na_2H_2P_2O_7$; выше 243 °C образуется стекловидная масса метафосфорнокислого натрия $(NaPO_3)_6$. На воздухе выветривается и частично теряет NH_3.

Приготовление

1. Препарат легко получают из двузамещенного фосфорнокислого натрия и хлористого аммония:

$$Na_2HPO_4 + NH_4Cl = NaCl + NaNH_4HPO_4$$

Растворяют в 20 мл кипящей воды 60 г $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (ч.) и 10 г NH_4Cl (ч.) и охлаждают. Выпавшие кристаллы переносят на простую воронку, дают стечь раствору и осадок отжимают между листами фильтровальной бумаги.

Для очистки соль растворяют в равном весовом количестве горячей воды, фильтруют и быстро охлаждают до 10 °C при непрерывном перемешивании. Соль хорошо отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при комнатной температуре на пергаментной бумаге, пока кристаллы не перестанут прилипать к стеклянной палочке.

Выход 25 г (71%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Препарат еще лучшего качества можно получить из однозамещенного фосфорнокислого натрия и водного аммиака:

$$NaH_2PO_4 + NH_4OH = NaNH_4HPO_4 + H_2O$$

В большой фарфоровой чашке нагревают 445 мл H_3PO_4 (ч., пл. 1,12), прибавляют постепенно 55 г Na_2CO_3 (ч.) и упаривают до $^1/_2$ объема раствора. Затем прибавляют 190 мл 10%-ного NH_4OH и горячий раствор фильтруют. Фильтрат упаривают до появления пленки кристаллов и, прибавив немного NH_4OH, оставляют для кристаллизации.

Выход 150—170 г (70—80%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

---

* Присутствие H_2 в NH_3 можно определить так: медленный ток газовой смеси пропускают через воду, при этом NH_3 поглощается, а H_2 в виде пузырьков проходит через слой жидкости.

НАТРИЙ БОРНОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ТЕТРАБОРНОКИСЛЫЙ, НАТРИЙ ТЕТРАБОРАТ, БУРА)

Natrium biboricum Borax	Sodium tetraborate Borax Borate of soda	Natriumpyroborat Natriumbiborat Borax

$Na_2B_4O_7$ Мол. в. 201,22
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ Мол. в. 381,38

Свойства

Безводный реактив — бесцветные стекловидные кусочки, мутнеющие при хранении на воздухе в результате поглощения влаги. Пл. 2,37 г/см³. Т. пл. 741 °C *, при 1575 °C соль разлагается.

Гидрат $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ — твердые белые призматические кристаллы, пл. 1,69—1,72 г/см³. При нагревании реактив сначала плавится при 75 °C, затем вспучивается, теряя кристаллизационную воду, и, наконец, переходит в стекловидную массу. До 200 °C устойчив моногидрат $Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$ («жженая бура»); полное обезвоживание достигается при 400—450 °C.

Реактив хорошо растворим в воде (2,58% безводной соли при 20 °C), значительно растворим в глицерине, почти нерастворим в этиловом спирте. Водный раствор показывает на лакмус щелочную реакцию, при добавлении соляной кислоты до слабокислой реакции окрашивает куркумовую бумажку в бурый цвет. Установлено **, что тетрабораты в водном растворе гидролизованы:

$$B_4O_7^{2-} + 3H_2O \rightleftarrows 2BO_2^- + 2H_3BO_3$$

При кристаллизации соли из раствора при 56—80 °C выпадают октаэдрические кристаллы состава $Na_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$.

Приготовление

1. Кристаллический препарат, соответствующий реактиву квалификации х. ч., получают перекристаллизацией продажной кристаллической буры.

Растворяют 140—150 г буры в 300 мл воды при нагревании не выше 60 °C и раствор фильтруют через складчатый фильтр в фарфоровую чашку, охлаждаемую льдом. Непрерывно перемешивая фильтрат стеклянной палочкой, получают препарат в виде тонкой кристаллической муки. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды и повторяют перекристаллизацию, затем сушат на воздухе в течение 2—3 дней.

Полученный препарат точно соответствует формуле $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, он вполне пригоден для установки титров.

2. Кристаллический борнокислый натрий можно получить нейтрализацией борной кислоты углекислым натрием:

$$4H_3BO_3 + Na_2CO_3 = Na_2B_4O_7 + CO_2\uparrow + 6H_2O$$

Растворяют 100 г H_3BO_3 в растворе 120 г Na_2CO_3 в 1080 мл воды и фильтруют. Фильтрат упаривают до плотности 1,16 и охлаждают. Выпавшие кристаллы очищают, как описано в п. 1.

3. Жженую буру $Na_2B_4O_7 \cdot H_2O$ можно получить следующим образом.

Кристаллическую буру нагревают в фарфоровом тигле или чашке. Соль сначала плавится, затем, теряя воду, переходит во вспученную пористую массу. Тогда нагревание прекращают. После охлаждения массу растирают и переносят в плотно закрывающуюся банку.

---

* Могут быть получены другие модификации безводного $Na_2B_4O_7$ с т. пл. 710 и 660—666 °C.

** Шварц Е. М., Вимба С. Г. ЖОХ, 1957, т. 27, № 1, с. 23.

4. Для получения безводного реактива истертую жженую буру помещают в огнеупорный тигель и нагревают до 900 °С; соль плавится и при охлаждении затвердевает в стекловидную массу безводного $Na_2B_4O_7$.

НАТРИЙ БРОМИСТЫЙ (НАТРИЙ БРОМИД)

Natrium bromatum — Sodium bromide — Natriumbromid

$NaBr$ — Мол. в. 99,89
$NaBr \cdot 2H_2O$ — Мол. в. 138,93

Свойства

Дигидрат препарата кристаллизуется из водных растворов лишь при 15—20 °С, выше 30 °С выпадает безводный $NaBr$.

Безводный реактив — белый кристаллический порошок, пл. 3,211 г/см³. Т. пл. 750, т. кип. 1392 °С.

Гидрат $NaBr \cdot 2H_2O$ — бесцветный кристаллический гигроскопический порошок, пл. 2,176 г/см³. Т. пл. 50,7 °С. Кристаллизационная вода легко выделяется при нагревании выше 50 °С, а также и при комнатной температуре при выдерживании препарата над конц. H_2SO_4 или прокаленным $CaCl_2$. Растворим в воде (47,5% безводной соли при 20 °С), в абсолютном этиловом и метиловом спирте.

Приготовление

1. Препарат реактивной чистоты можно получить, исходя из следующих реакций:

$$2Fe + 2Br_2 = 2FeBr_2$$

$$2FeBr_2 + Br_2 = 2FeBr_3$$

$$2FeBr_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O = 2Fe(OH)_3 \downarrow + 6NaBr + 3CO_2 \uparrow$$

В колбу вносят 50 г порошка железа и 400 мл воды и прибавляют (*под тягой*) постепенно при охлаждении и взбалтывании 96 г брома. Полученную светло-зеленоватую жидкость фильтруют через гладкий фильтр в фарфоровую чашку и в фильтрат добавляют еще 32 г брома. Смесь нагревают до кипения, прибавляют постепенно при перемешивании раствор 232 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (ч.) в 1 л воды и нагревают еще некоторое время для более полного осаждения $Fe(OH)_3$. Жидкость над осадком должна иметь слабощелочную реакцию, в противном случае добавляют еще немного Na_2CO_3 и нагревают несколько минут.

Раствор фильтруют, промывая осадок горячей водой. Фильтрат упаривают до начала кристаллизации и охлаждают. Выпавшие кристаллы хорошо отсасывают на воронке Бюхнера и переносят в банку с притертой пробкой.

Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. При выпаривании маточных растворов можно получить еще некоторое количество соли, которую для очистки необходимо перекристаллизовать.

2. Для очистки продажный $NaBr$, содержащий значительное количество примеси $NaCl$, растворяют в абсолютном метиловом спирте (на 17 г реактива берут 100 мл спирта), отгоняют $^1/_3$ от взятого объема спирта и отделяют выпавшие кристаллы, в которых содержится почти весь $NaCl$. Остаток после отгонки из маточного раствора оставшегося спирта представляет собой чистый $NaBr$, содержащий лишь следы $NaCl$.

НАТРИЙ ВИННОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ТАРТРАТ)

Natrium tartaricum — Sodium tartrate — Natriumtartrat

$Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ — Мол. в. 230,08

Свойства

Бесцветные прозрачные кристаллы ромбической системы, пл. 1,818 г/см³. Реактив хорошо растворим в воде (19,2% безводной соли при 6 °С) и нерастворим в этиловом спирте.

Приготовление

Препарат получают, нейтрализуя винную кислоту углекислым натрием:

$$H_2C_4H_4O_6 + Na_2CO_3 = Na_2C_4H_4O_6 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

Растворяют 100 г винной кислоты (ч. или пищевая) в 200 мл воды при 80 °С и раствор нейтрализуют, добавляя $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (ч.) до слабо-зеленой окраски на бромтимоловый синий (около 200 г). В раствор вносят 0,1—0,2 г активного угля, фильтруют, упаривают до плотности 1,5 и охлаждают при перемешивании. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой (3—4 мл) и сушат при комнатной температуре.

Выход 60—70 г (40—45%) препарата квалификации ч. д. а. или ч. Маточный раствор можно использовать при повторном синтезе (добавляют в реакционный раствор перед введением активного угля).

НАТРИЙ ВИННОКИСЛЫЙ КИСЛЫЙ (НАТРИЙ ГИДРОТАРТРАТ)

Natrium bitartaricum — Sodium bitartrate — Natriumbitartrat

$NaHC_4H_4O_6 \cdot H_2O$ — Мол. в. 190,09

Свойства

Прозрачные кристаллы ромбической системы в форме призм. Реактив хорошо растворим в холодной (10% при 20 °С) и горячей (36%) воде.

Приготовление

Препарат реактивной чистоты можно получить при взаимодействии винной кислоты со стехиометрическим количеством углекислого натрия:

$$2H_2C_4H_4O_6 + Na_2CO_3 = 2NaHC_4H_4O_6 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

Растворяют 80—85 г винной кислоты (ч.) в 380 мл воды. В половину раствора кислоты вносят 65—70 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (ч.) до нейтральной реакции на бромтимоловый синий и полученный раствор фильтруют при перемешивании в оставшуюся порцию винной кислоты. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на пергаментной бумаге при комнатной температуре.

Выход 70—75 г (~ 70%).

НАТРИЙ ВИСМУТОВОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ВИСМУТАТ)

Natrium bismuthicum	Sodium bismuthate	Wismutsaures Natrium

$NaBiO_3 \cdot 2H_2O$ Мол. в. 315,97

Свойства

Желтый или темно-красный, или красно-коричневый аморфный порошок. Слегка гигроскопичен. Нерастворим в воде, мало растворяется в HNO_3 на холоду, лучше — при нагревании.

Продажный висмутат и препарат, получаемый по нижеприведенным методикам, имеют переменный состав и им условно приписывают формулу $NaBiO_3$.

Реактив является сильным окислителем.

Приготовление

1. Препарат, не отвечающий реактивной квалификации, но пригодный для окисления органических соединений, а также для аналитических операций, можно получить, окисляя соль Bi^{3+} перекисью натрия при высокой температуре:

$$Bi(OH)(NO_3)_2 + Na_2O_2 + NaOH = NaBiO_3 + 2NaNO_3 + H_2O$$

В железном или никелевом тигле нагревают до красного каления 200 г $NaOH$ (ч.), затем очень осторожно небольшими порциями всыпают (*очки! перчатки!*) 100 г основной соли $Bi(OH)(NO_3)_2$ (ч.). После полного растворения также осторожно и постепенно вносят в расплавленную массу 20 г Na_2O_2.

Массу перемешивают железным стержнем и выливают на железный лист. После охлаждения продукт разбивают на мелкие куски (*очки! перчатки!*) и размешивают 30—40 мин в 1,5 л воды. Осадок $NaBiO_3$ отфильтровывают через двойной фильтр на воронке Бюхнера и промывают холодной водой до нейтральной реакции промывных вод. Промытый осадок сушат в фарфоровой чашке при 50 °C, тонко растирают и пересыпают в банку.

Выход 90 г. Содержание $NaBiO_3$ в препарате ~79%.

2. Для получения препарата квалификации ч. д. а. рекомендуется окисление Bi^{3+} гипохлоритом натрия в сильнощелочной среде:

$$Bi(NO_3)_3 + NaClO + 4NaOH = NaBiO_3\downarrow + NaCl + 3NaNO_3 + 2H_2O$$

Растворяют 230 г $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (ч.) в смеси 400 мл воды и 20 мл HNO_3 (ч., пл. 1,40) и фильтруют. В полученный раствор приливают 1 л воды и 30%-ный раствор $NaOH$ (техн.) до нейтральной реакции на конго красный. Затем приливают еще 110 мл 30%-ного раствора $NaOH$ и 2,4 л раствора $NaClO$ с содержанием активного хлора не менее 70 г/л. Смесь нагревают 1 ч при 95 °C, затем охлаждают и после отстаивания жидкость сливают и осадок промывают (4—5 раз) декантацией водой порциями по 4 л до тех пор, пока отстаивание не начнет проходить очень медленно. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой до удаления Cl^- и сушат при 80 °C.

Выход 120 г.

НАТРИЙ ВОЛЬФРАМОВОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ВОЛЬФРАМАТ НОРМАЛЬНЫЙ)

Natrium wolframicum	Sodium tungstate	Natriumwolframat

$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ Мол. в. 329,86

Свойства

Белые просвечивающие листочки с перламутровым блеском, пл. 3,245 г/см³. Т. пл. 698 °C. Реактив хорошо растворим в воде (36,5% безводной соли при

0 °C), нерастворим в этиловом спирте. На воздухе выветривается, при нагревании до 100 °C теряет кристаллизационную воду. Пл. безводной соли 4,179 г/см³.

Приготовление

Препарат можно получить растворением вольфрамовой кислоты в растворе гидроокиси натрия:

$$H_2WO_4 + 2NaOH = Na_2WO_4 + 2H_2O$$

Вносят в 20%-ный раствор $NaOH$ избыток H_2WO_4 и нагревают при перемешивании 4 ч. Смесь оставляют на 2—3 дня в теплом месте (30—40 °C), изредка перемешивая. Затем раствор фильтруют через воронку со стеклянным фильтром, фильтрат упаривают до начала кристаллизации и охлаждают льдом. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Полученный препарат обычно соответствует реактиву ч. Маточный раствор при упаривании дает еще значительное количество менее чистого препарата.

НАТРИЙ ГИДРООКИСЬ (НАТР ЕДКИЙ)

Natrium causticum Natrium hydricum Natrium oxydatum hydricum	Sodium hydroxide Caustic soda	Natriumhydroxid Ätznatron

$NaOH$ Мол. в. 40,00

Свойства

Бесцветная кристаллическая масса, пл. 2,130 г/см³. Быстро поглощает на воздухе CO_2 и воду, расплываясь при этом и переходя в Na_2CO_3. Т. пл. 326,7—328,5, т. кип. 1390 °C. Хорошо растворим в воде (51,7% при 18 °C), значительно растворим в этиловом спирте, нерастворим в диэтиловом эфире. Из концентрированных водных растворов при —8 °C выделяются крупные кристаллы моноклинной системы гидрата $NaOH \cdot 0,5H_2O$.

$NaOH$ — хороший осушитель. Давление водяного пара над ним составляет всего около 0,16 мм рт. ст.; остаточная влажность воздуха, пропущенного через трубку с $NaOH$, при 25 °C — 0,16 мг/л H_2O.

Приготовление

1. Крепкий раствор довольно чистого $NaOH$ можно получить при взаимодействии углекислого натрия и гидроокиси кальция:

$$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + 2NaOH$$

Растворяют 4 вес. ч. Na_2CO_3 в 16 вес. ч. воды и нагревают в чугунном котелке до кипения. Затем готовят $Ca(OH)_2$, для чего 1 вес. ч. хорошо прокаленной негашеной извести обрабатывают 4 вес. ч. воды. Полученную жидкую кашицу вносят небольшими порциями в раствор Na_2CO_3 до тех пор, пока отфильтрованная проба жидкости уже не будет шипеть при добавлении соляной кислоты; в противном случае реакционную смесь кипятят, добавив немного $Ca(OH)_2$.

По окончании реакции смеси дают отстояться, прозрачную жидкость сливают с осадка $CaCO_3$ и быстро упаривают в никелевой или серебряной чашке до тех пор, пока плотность раствора не станет равной 1,33 (что соответствует 30%-ному содержанию $NaOH$).

2. В раствор $Ba(OH)_2$ приливают раствор Na_2SO_4 в таком количестве, чтобы отфильтрованная проба реакционной смеси, подкисленная соляной кислотой, не давала осадок с Na_2SO_4, а с $BaCl_2$ образовывала лишь незначительную муть. После отстаивания прозрачный раствор сливают с помощью сифона и упаривают в серебряной чашке.

3. Раствор $NaOH$, практически свободный от Na_2CO_3, можно приготовить следующим образом.

В парафинированной склянке растворяют продажный $NaOH$ в равном весовом количестве воды, склянку закрывают резиновой пробкой и оставляют на несколько дней. Прозрачный раствор сливают с осадка Na_2CO_3 (соль почти нерастворима в крепком растворе $NaOH$) и разбавляют свежекипяченой дистиллированной водой до желаемой концентрации.

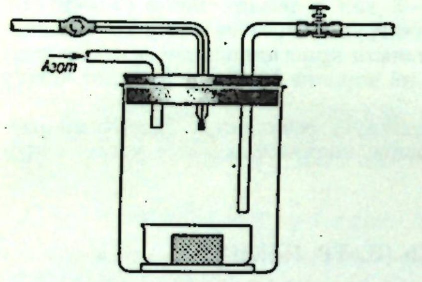


Рис. 38. Схема прибора для получения раствора NaOH, не содержащего углекислых солей.

4. Раствор $NaOH$, не содержащий углекислых солей, можно получить, растворяя металлический натрий в этиловом спирте с последующим разбавлением водой:

$$2Na + 2C_2H_5OH = 2C_2H_5ONa + H_2\uparrow$$

$$C_2H_5ONa + H_2O = NaOH + C_2H_5OH$$

В стакан со 100 мл этилового спирта вносят постепенно 2—3 г чистого натрия (*осторожно! Очки и перчатки!*), очищенного от корочки окислов и взвешенного под керосином. После растворения всего натрия раствор переливают в мерную колбу емкостью 1 л и доливают прокипяченной дистиллированной водой до метки. Получается 0,1 н. раствор $NaOH$.

5. Большие количества раствора $NaOH$, совершенно не содержащего углекислых солей, готовят следующим образом*.

Из бруска натрия вырезают ножом кусок в форме параллелепипеда (~ 25 г), отмывают его дважды бензином от керосина, сушат фильтровальной бумагой и взвешивают. Затем в сухой камере, заполненной азотом, срезают с каждой грани тонкий слой и срезанные куски взвешивают. Эту операцию можно проводить и на воздухе, направляя на кусок натрия сильную струю азота. Вычисляют массу натрия, взятого для синтеза.

Натрий помещают в платиновую чашку (рис. 38) емкостью 150 мл и диаметром 80 мм и чашку устанавливают на фарфоровой подставке от эксикатора в стакан из молибденового стекла диаметром 90 мм и высотой 120 мм. Стакан закрывают резиновой пробкой, в которую вставлены три трубки. Перед стаканом ставят защитный экран из органического стекла.

Через одну трубку пропускают 15 мин чистый азот (выходит газ через трубку с винтовым зажимом) и, не прекращая тока азота, через капиллярную трубку приливают по каплям бидистиллат, не содержащий CO_2. Скорость приливания регулируют шариковым зажимом. Очередную каплю воды подают только после того, как закончится реакция с предыдущей. Воду приливают до получения совершенно прозрачного раствора. Затем трубку с винтовым зажимом опускают до дна чашки и раствор щелочи напором азота переводят в парафинированную бутыль. Чашку промывают 3—4 раза водой, подавая воду через капиллярную трубку. Полученный раствор щелочи разбавляют бидистиллатом до желаемой концентрации.

* Брусиловский С. А. Зав. лаб., 1958, т. 24, № 10, с. 1203.

НАТРИЙ ГИДРОСЕРНИСТОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ГИДРОСУЛЬФИТ) *

Natrium hydrosulfurosum	Sodium hydrosulphite	Natriumhydrosulfit

$Na_2S_2O_4$	Мол. в. 174,10
$Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$	Мол. в. 210,14

Свойства

Безводный реактив — тонкий, очень твердый белый порошок. Гидрат $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$ — бесцветные блестящие призматические кристаллы.

Сухой реактив устойчив на воздухе в течение нескольких дней; влажный реактив чрезвычайно быстро окисляется до $Na_2S_2O_5$. При хранении $Na_2S_2O_4$ разлагается постепенно, а при 52 °С — сразу, в результате внутреннего окислительно-восстановительного процесса:

$$2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5$$

Очень хорошо растворим в воде, нерастворим в этиловом спирте. Водный раствор жадно поглощает кислород.

Приготовление

1. Препарат реактивной чистоты можно получить взаимодействием цинковой пыли с сернистым ангидридом с последующей обработкой образующейся цинковой соли гидроокисью натрия:

$$Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$$

$$ZnS_2O_4 + 2NaOH = Na_2S_2O_4 + Zn(OH)_2\downarrow$$

В трехгорлую колбу емкостью 1,5—2 л, снабженную трубкой для подвода газа, термометром и мешалкой, помещают 50 г цинковой пыли (содержащей не менее 92% Zn) и 150 мл воды. Колбу охлаждают снегом или ледяной водой, пускают в ход мешалку и пропускают (*под тягой*) ток SO_2 с такой скоростью, чтобы газ успевал поглощаться почти полностью и температура реакционной смеси не поднималась выше 30—35 °С.

Периодически отбирают пробу жидкости. Как только появится желтоватый оттенок (через 30—50 мин), ток SO_2 прекращают и, не останавливая мешалку, приливают отфильтрованный раствор 60 г $NaOH$ (ч.) в 400 мл воды. Смесь перемешивают 5 мин, затем мешалку останавливают, раствор оставляют на 20 мин, снова перемешивают 5 мин и через 20 мин опять повторяют пятиминутное перемешивание.

Раствор быстро отсасывают на воронке Бюхнера. В фильтрат при охлаждении льдом пропускают NH_3 в течение 0,5—1 ч, при этом выпадает кристаллический осадок**. Затем прекращают ток NH_3, раствор перемешивают 20—30 мин и оставляют на 30 мин, после этого возможно полнее сливают раствор с кристаллов. Кристаллы заливают 80—100 мл этилового спирта, перемешивают, выдерживают 30 мин и спирт сливают. Такую промывку проводят 4 раза, каждый раз берут новую порцию спирта.

Полученный кристаллогидрат содержит 99,4—99,5% $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O$.

2. Для получения безводного препарата аммиачный раствор с выпавшими кристаллами, приготовленный по п. 1, при непрерывном перемешивании нагревают возможно быстрее на водяной бане до 65—70 °С, выдерживают

* Строго говоря, название «натрий гидросульфит» следует отнести к соли $NaHSO_3$, а для $Na_2S_2O_4$ более подходящим было бы название «натрий гипосульфит».

** Насыщение аммиаком ведут для понижения растворимости соли. Вместо NH_3 можно продукт высаливать с помощью NaCl, но последний загрязняет препарат.

2 ч при этой температуре и охлаждают. Соль отсасывают на воронке Бюхнера, промывают этиловым спиртом (порциями по 30 мл), помещают тонким слоем в фарфоровую чашку или кристаллизатор и сушат в вакуум-сушильном шкафу 2—3 ч при 55—60 °С. Препарат охлаждают в вакууме и быстро переносят в банку с притертой пробкой, оберегая от следов влаги.

Выход 45—60 г препарата с содержанием 83—87% $Na_2S_2O_4$.

Примечание. Все операции после введения NaOH рекомендуется проводить под тонким слоем керосина (4 мм) для предохранения препарата от окисления.

Чтобы избавиться от запаха керосина, готовый препарат заливают сухим бензолом, отсасывают и сушат 20 мин при 58—60 °С.

НАТРИЙ ДВУХРОМОВОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ БИХРОМАТ, НАТРИЕВЫЙ ХРОМПИК)

Natrium bichromicum	Sodium bichromate	Natriumbichromat Natriumdichromat

$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ Мол. в. 298,00

Свойства

Желтовато-красные игольчатые или пластинчатые кристаллы моноклинной системы. Пл. 2,52 г/см³ при 13 °С. Гидрат крайне медленно теряет кристаллизационную воду при температуре выше 30 °С; при 84 °С плавится в кристаллизационной воде; при 110 °С полностью обезвоживается.

Безводный реактив — оранжево-красный сильно гигроскопичный порошок. Т. пл. 320 °С. При 400 °С реактив разлагается с выделением кислорода. Очень хорошо растворяется в воде (64,3% безводной соли при 20 °С), образуя оранжевый раствор, обладающий кислой реакцией.

Приготовление

1. Препарат квалификации ч. можно получить по обменной реакции между K_2CrO_4 и Na_2SO_4 с последующим переводом хромовокислой соли в двухромовокислую:

$$K_2CrO_4 + Na_2SO_4 = Na_2CrO_4 + K_2SO_4 \downarrow$$

$$2Na_2CrO_4 + H_2SO_4 = Na_2Cr_2O_7 + Na_2SO_4 + H_2O$$

Растворяют 100 г K_2CrO_4 и 160 г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ при 100 °С в возможно малом количестве воды и полученный раствор охлаждают до 34 °С. Осадок K_2SO_4 быстро отсасывают на воронке Бюхнера. В фильтрат приливают раствор 26 г H_2SO_4 (пл. 1,84) в 10 мл воды, упаривают до начала кристаллизации и охлаждают льдом. Выпавший осадок $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ отфильтровывают, фильтрат снова упаривают до появления кристаллической пленки и охлаждают. Выпавшие кристаллы препарата тщательно отсасывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из очень малого количества воды.

Метод дает хорошие результаты только при работе с большими количествами исходных продуктов.

2. Чистый $Na_2Cr_2O_7$ можно получить и простой перекристаллизацией технического продукта, но выход реактивного препарата очень мал.

Растворяют $Na_2Cr_2O_7$ (техн.) до получения раствора плотностью около 1,45, и оставляют для отстаивания на 3 суток. Затем раствор сливают с помощью сифона и упаривают до плотности 1,8—1,82 при 120 °С. Оставшийся раствор охлаждают до 35 °С. Выпавшие кристаллы промывают холодной водой. Перекристаллизацию повторяют еще 2—3 раза. Очищенный препарат сушат при температуре не выше 70 °С.

Выход 40%.

НАТРИЙ ИОДИСТЫЙ (НАТРИЙ ИОДИД)

Natrium jodatum	Sodium iodide	Natriumjodid

$NaI \cdot 2H_2O$ Мол. в. 185,92

Свойства

Бесцветные кристаллы моноклинной системы в форме призм. Пл. 2,448 г/см³. Выветриваются в сухом воздухе. Из раствора NaI при комнатной температуре выкристаллизовывается дигидрат, выше 40 °С выпадает безводный NaI в кубических кристаллах, пл. 3,665 г/см³. Т. пл. безводной соли 661,4, т. кип. 1300 °С. Безводная соль притягивает из воздуха влагу и во влажном состоянии постепенно разлагается с выделением иода. Соль следует защищать от действия света.

Реактив хорошо растворим в воде (64,2% безводной соли при 20 °С), насыщенный раствор кипит при 141 °С. Хорошо растворим также в этиловом спирте (25% при 20 °С).

Приготовление

Иодистый натрий можно получить, растворяя иод в растворе NaOH иодноватокислый натрий восстанавливают до NaI металлическим железом

$$6NaOH + 3I_2 = 5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$$

$$NaIO_3 + 3Fe + 3H_2O = NaI + 3Fe(OH)_2 \downarrow$$

В горячий раствор (70—80 °С) 55 г NaOH (ч.) в 100 мл воды при энергичном перемешивании постепенно добавляют 150—170 г иода до слабощелочной реакции на фенолфталеин. Температура реакционной смеси не должна подниматься выше 90 °С. В конце реакции раствор становится коричневым, но твердого иода не должно оставаться.

Смесь охлаждают до 10—20 °С, раствор сливают с осадка $NaIO_3$*, разбавляют равным объемом воды и погружают в него длинные железные стружки так, чтобы они пронизывали весь раствор. Затем добавляют кристаллический иод до кислой реакции раствора (~ 10 г) и кипятят 30—40 мин для полного восстановления IO_3^- до I^- (проба раствора при добавлении 1—2 капли H_2SO_4 не должна приобретать бурую окраску).

Если в реакционном растворе содержится примесь SO_4^{2-}, то вводят несколько капель раствора BaI_2 до полного осаждения $BaSO_4$ и затем раствор NaOH до слабощелочной реакции на фенолфталеин. Раствор нагревают до кипения, оставляют на 6—8 ч (для осаждения примеси тяжелых металлов рекомендуется добавить 2—3 мл свежей сероводородной воды), затем фильтруют. Фильтрат упаривают до образования пленки кристаллов и охлаждают, изредка перемешивая. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 70—90 °С.

Выход 150—170 г (~ 65%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

---

* $NaIO_3$ можно легко очистить кристаллизацией из воды. Растворяют 100 г соли в 350 мл горячей воды, фильтруют, упаривают до образования пленки и охлаждают до 10—15 °С. Соль отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой до удаления I^- и сушат при 120—130 °С. Получают довольно чистый препарат.

17 Заказ 812

НАТРИЙ ИОДНОКИСЛЫЙ КИСЛЫЙ (НАТРИЙ ПАРАПЕРИОДАТ)

Natrium perjodicum acidulatum	Sodium periodic acid	Natriumperjodat saures

$Na_3H_2IO_6$ Мол. в. 249,92

Свойства

Бесцветные кристаллы. Реактив мало растворим в воде (0,15% при 25 °С). При 200 °С разлагается с выделением кислорода.

Приготовление

Препарат можно получить окислением иодистого натрия бромом в щелочной среде*:

$$NaI+4Br_2+10NaOH=Na_3H_2IO_6+8NaBr+4H_2O$$

В стакане емкостью 2 л, снабженном механической мешалкой, растворяют 25 г NaI и 132 г NaOH в 1 л воды. Раствор нагревают до 80 °С и медленно приливают (*под тягой*) 40 мл брома из капельной воронки, кончик которой погружен в жидкость. Бром приливают со скоростью 2 мл в минуту. Температуру реакционной смеси следует поддерживать возможно точно на уровне 80 °С. Через 25—40 мин внезапно выпадает значительное количество кристаллического осадка соли. Если нагревание раствора сопровождается сильными толчками, то жидкость сливают с осадка в другой стакан и продолжают приливать оставшийся бром.

Выпавшие кристаллы $Na_3H_2IO_6$ отсасывают на воронке Бюхнера и промывают четырьмя порциями дистиллированной воды по 20—25 мл. Промывание проводят следующим образом. Заливают кристаллы на воронке порцией воды, дают постоять 15 мин и только тогда начинают отсасывать. Промытые кристаллы сушат на воздухе.

Выход 42—45 г (93—98%).

НАТРИЙ-КОБАЛЬТ(III) АЗОТИСТОКИСЛЫЙ [НАТРИЙ ГЕКСАНИТРОКОБАЛЬТАТ(III), НАТРИЙ КОБАЛЬТИНИТРИТ]

Natrium cobaltinitrosum	Cobalt sodium nitrite	Natriumkobaltinitrit

$Na_3[Co(NO_2)_6]\cdot0{,}5H_2O$ Мол. в. 412,94

Свойства

Тонкий желтый порошок, устойчивый на воздухе. Удалить кристаллизационную воду нагреванием не удается, так как препарат при этом разлагается. Очень хорошо растворим в воде, нерастворим в этиловом спирте и диэтиловом эфире. Водные растворы неустойчивы.

Приготовление

Оба нижеприведенных способа основаны на реакции между хлористым кобальтом (II) и азотистокислым натрием:

$$CoCl_2+7NaNO_2+2CH_3COOH=Na_3[Co(NO_2)_6]+$$
$$+2NaCl+2CH_3COONa+NO\uparrow+H_2O$$

---

* Неорганические синтезы. Вып. II: Пер. с англ., под ред. Д. И. Рябчикова. М., Издатинлит, 1952. См. с. 205.

1. Растворяют 50 г $CoCl_2\cdot6H_2O$ (ч.)* при нагревании в 50 мл воды и отдельно 150 г $NaNO_2$ (ч.) в 500 мл воды; охлажденные растворы сливают вместе. К смеси при постоянном перемешивании прибавляют (*под тягой*) 50 мл 50%-ной CH_3COOH. После отстаивания жидкость сливают с осадка $K_3[Co(NO_2)_6]$ (в продажном $NaNO_2$ обычно содержится примесь K^+) и фильтруют. Фильтрат представляет собой раствор препарата реактивной чистоты.

2. Кристаллический препарат реактивной чистоты можно получить следующим образом.

Растворяют 150 г $NaNO_2$ (техн.) в 150 мл горячей воды и охлаждают до 40—50 °С (при этом выпадает некоторое количество $NaNO_3$). В раствор вносят (*под тягой*) 50 г $CoCl_2\cdot6H_2O$ (ч.) и небольшими порциями 50 мл 50%-ной CH_3COOH (ч.) и 30 мин через раствор пропускают сильную струю воздуха для удаления окислов азота.

Дают раствору отстояться в течение 2 ч, после чего жидкость фильтруют, а осадок тщательно отсасывают на воронке Бюхнера. Если получается не совсем прозрачный фильтрат, то его еще раз фильтруют, через тот же фильтр, однако этого следует по возможности избегать, так как фильтрование идет очень медленно. Осадок, содержащий небольшое количество $Na_3[Co(NO_2)_6]$ и следы $K_3[Co(NO_2)_6]$, обрабатывают 50 мл воды при 70—80 °С. Получившийся раствор отфильтровывают и присоединяют к основному фильтрату; общий объем жидкости составляет около 300 мл. В фильтрат приливают 250 мл этилового спирта для осаждения $Na_3[Co(NO_2)_6]$; чтобы осадок не выпадал в виде очень тонкого порошка, спирт следует приливать тонкой струйкой при постоянном перемешивании. Выпавшую соль через несколько часов отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 100 мл этилового спирта (порциями по 25 мл) и 50 мл диэтилового эфира (также порциями по 25 мл) и сушат на воздухе.

Выход 50—53 г. Полученный препарат еще не очень чист и обычно не образует в воде прозрачного раствора. Для очистки препарат растворяют в холодной воде (на 1 вес. ч. соли берут 1,5 вес. ч. воды). Незначительный нерастворившийся осадок отсасывают на воронке Бюхнера и в прозрачный фильтрат тонкой струей вливают равный объем этилового спирта, подкисленного уксусной кислотой (1—1,3%). Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают спиртом и эфиром и сушат при температуре не выше 80 °С.

Выход 40 г (46%).

НАТРИЙ КРЕМНЕКИСЛЫЙ (НАТРИЙ СИЛИКАТ, «РАСТВОРИМОЕ СТЕКЛО»)

Natrium silicicum	Sodium silicate Water glass	Natriumsilikat Natronwasserglass

$Na_2SiO_3\cdot9H_2O$ Мол. в. 284,20

Свойства

Бесцветные кристаллы ромбической системы, пл. 2,0 г/см³. Безводная соль — аморфная стекловидная масса, пл. 2,4 г/см³. Т. пл. 1089 °С. Реактив хорошо растворим в воде (15,8% безводной соли при 20 °С), нерастворим в этиловом спирте.

Водный раствор Na_2SiO_3 («жидкое стекло»)—прозрачная густая бесцветная или слабо-желтая жидкость, имеющая сильнощелочную реакцию**.

---

* Можно взять 60 г $Co(NO_3)_2\cdot6H_2O$.

** Растворы Na_2SiO_3 характеризуют иногда как растворы свободного NaOH, содержащие пептизированную кремневую кислоту. Однако против такого представления имеются возражения.

Реактив в растворе разлагается кислотами (даже двуокисью углерода воздуха) с выделением студенистого осадка кремневой кислоты. Раствор Na_2SiO_3 следует хранить в сосудах с резиновыми пробками, так как стеклянные и корковые пробки сильно приклеиваются к горлышку.

Приготовление

Кристаллический препарат $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ можно получить, смешивая продажное растворимое стекло и раствор NaOH так, чтобы состав смеси соответствовал соотношению $SiO_2 : Na_2O : H_2O = 10 : 12,75 : 88$.

В раствор 31,8 г NaOH (ч.) в 200 мл воды вносят 100 г продажного растворимого стекла (состав: 30,58% SiO_2, 14,34% Na_2O)*. Смесь перемешивают и фильтруют через двойной фильтр, добиваясь полной прозрачности. В фильтрат вносят «затравку» (несколько кристаллов готового $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$) и оставляют на ночь. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают этиловым спиртом (30 мл) и сушат в вакууме (300 мм рт. ст.) при температуре не выше 30 °С. Препарат переносят в банку и заливают пробку парафином.

Выход 100—115 г.

НАТРИЙ КРЕМНЕФТОРИСТЫЙ (НАТРИЙ КРЕМНЕФТОРИД, НАТРИЙ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТ)

Natrium silicofluoricum	Sodium fluosilicate	Natriumsilicofluorid Fluorkieselwasserstoffsaures Natrium

Na_2SiF_6 Мол. в. 188,06

Свойства

Белый кристаллический порошок, пл. 2,68 г/см³. Реактив мало растворим в воде (0,66% при 20 °С), нерастворим в этиловом спирте.

Приготовление

В раствор 66 г Na_2CO_3 (ч.) в 200 мл воды приливают небольшими порциями 280 г раствора H_2SiF_6 (90 г в пересчете на безводную кислоту). Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в платиновой чашке при 120 °С.

Выход ~115 г (почти 100%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

НАТРИЙ МЕТАВАНАДИЕВОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ МЕТАВАНАДАТ)

Natrium vanadicum (meta)	Sodium metavanadate	Natriummetavanadat

$NaVO_3 \cdot 2H_2O$ Мол. в. 157,96

Свойства

Белый или желтоватый кристаллический порошок, пл. 2,79 г/см³. Т. пл. безводной соли 630 °С. Хорошо растворим в воде (17,4% безводной соли при 25 °С), почти нерастворим в этиловом спирте.

---

* Данные количества реагентов применимы только к растворимому стеклу, указанного состава; для стекла другого состава необходим соответствующий пересчет.

Приготовление

Препарат можно получить при взаимодействии метаванадата аммония с углекислым натрием:

$$2NH_4VO_3 + Na_2CO_3 = 2NaVO_3 + 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

В раствор 120 г Na_2CO_3 (ч. д. а.) в 1 л воды вносят (*под тягой*) небольшими порциями при перемешивании 250 г NH_4VO_3 (ч.) и кипятят 2—2,5 ч до полного удаления NH_3 (проба жидкости при добавлении NaOH и кипячении не должна выделять NH_3, обнаруживаемый по запаху). Испаряющуюся воду пополняют, поддерживая плотность раствора 1,25—1,28 (при 50—60 °С). Горячий раствор фильтруют. Фильтрат упаривают на водяной бане при 70—80 °С до плотности 1,35—1,38 (при 50—70 °С) и охлаждают до 20—25 °С. Выпавшие мелкие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 3—4 раза холодной водой (до 50 мл) и 2 раза этиловым спиртом (по 40—50 мл) и сушат при 40—50 °С до исчезновения запаха спирта.

Выход 210 г (80%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

НАТРИЙ МЕТАМЫШЬЯКОВИСТОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ МЕТААРСЕНИТ)

Natrium arsenicosum	Sodium arsenite	Natriumarsenit

$NaAsO_2$ Мол. в. 129,91

Свойства

Белые мелкие кристаллы, пл. 1,87 г/см³, растворимые в воде. Реактив *сильно ядовит.*

Приготовление

Работу следует проводить под тягой.

Для приготовления препарата растворяют мышьяковистый ангидрид в водном аммиаке и полученную аммонийную соль разлагают гидроокисью натрия:

$$As_2O_3 + 6NH_4OH = 2(NH_4)_3AsO_3 + 3H_2O$$

$$(NH_4)_3AsO_3 + NaOH = NaAsO_2 + 3NH_3\uparrow + 2H_2O$$

В 250 мл NH_4OH (ч., пл. 0,91) вносят небольшими порциями при энергичном встряхивании 100 г As_2O_3 (ч.). Смесь разогревается и выпадает объемистый осадок*. Смесь с осадком выдерживают 1 ч, затем в нее медленно приливают при взбалтывании раствор 125 г NaOH (ч.) в 200 мл воды, при этом осадок постепенно растворяется.

Раствор фильтруют и фильтрат упаривают в вакууме на водяной бане при 80 °С до консистенции сиропа (отгоняется около 350 мл воды). Сиропообразную жидкость переносят в фарфоровую чашку, которую помещают в эксикатор над конц. H_2SO_4, и оставляют на сутки при температуре ниже 0 °С. Выпавшие мелкие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 40 мл этилового спирта и сушат в эксикаторе над конц. H_2SO_4. Препарат переносят в темную банку с притертой пробкой.

Выход 42 г (60—65%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

---

* Возможный состав $(NH_4)_3AsO_3$.

НАТРИЙ МЕТАНИОБИЕВОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ МЕТАНИОБАТ)

Natrium niobicum (meta)	Sodium niobate (meta)	Natriummetaniobat

$NaNbO_3$. Мол. в. 397,75

Свойства

Белый порошок, пл. 5,322—5,332 г/см³. Т. пл. 1280—1320 °С.

Приготовление

Метаниобиевокислые соли щелочных металлов можно получать* спеканием в вакууме соответствующих углекислых солей с пятиокисью ниобия, например:

$$Na_2CO_3 + Nb_2O_5 = 2NaNbO_3 + CO_2\uparrow$$

Тщательно растирают смесь 5,3 г Na_2CO_3 (ч. д. а.) и 13,3 г окиси Nb_2O_5, содержащей возможно меньшее количество примесей Ta, Ti и Fe, и просеивают через тонкое сито (200 меш.). Полученную смесь помещают в фарфоровый или корундовый тигель, который устанавливают в вакуумную электрическую печь, и нагревают 3 ч до 800 ± 10 °С при остаточном давлении 0,5—1,5 мм рт. ст. Для получения вакуума можно использовать, например, насос ВН-461М, измерение вакуума производят манометром Мак-Леода; температуру в печи можно измерять с помощью платино-платинородиевой термопары и поддерживать с указанной точностью потенциометром. По окончании нагревания печь охлаждают в вакууме, извлекают препарат и растирают его в порошок.

Выход ~16,4 г (почти 100%).

НАТРИЙ МЕТАФОСФОРНОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ МЕТАФОСФАТ)

Natrium phosphoricum	Sodium metaphosphate	Natriummetaphosphat

$NaPO_3$ Мол. в. 101,96
$(NaPO_3)_6$ Мол. в. 611,76

Свойства

Реактив весьма склонен к полимеризации и в зависимости от температуры получения образуются различные полимеры. Процесс образования и полимеризации метафосфатов может быть выражен следующей схемой:

$$[NaNH_4HPO_4] \longrightarrow NaH_2PO_4 \xrightarrow{250\ °C} (NaPO_3)_2 \xrightarrow{525\ °C} (NaPO_3)_3 \longrightarrow$$
$$\longrightarrow (NaPO_3)_4 \xrightarrow{650\ °C} (NaPO_3)_6$$

$(NaPO_3)_6$ — белый порошок, пл. 2,484 г/см³. Растворим в воде; реакция раствора слабокислая.

Приготовление

1. Препарат можно получить нагреванием двойной соли — натрий-аммония фосфорнокислого:

$$6NaNH_4HPO_4 = (NaPO_3)_6 + 6NH_3\uparrow + 6H_2O$$

* Кутомин С. А., Вулих А. И., Шаммасова А. Е. Информ. бюл. Промышленность химических реактивов. М., изд. ИРЕА, 1967, т. 10, с. 46.

В тигель емкостью 100 мл помещают 86 г $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ (ч.), осторожно нагревают до 110 °С и выдерживают 2 ч для полного обезвоживания. Затем тигель переносят в электрическую печь, нагретую до 700—750 °С, выдерживают при этой температуре 4 ч и расплавленную соль выливают в платиновую чашку, охлаждаемую снаружи водой. После затвердевания соль отделяют от стенок чашки.

Выход 40 г (95%).

2. Нагревают $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$ 10—15 мин при 620 °С, после чего быстро охлаждают. Получается стекловидный гексаметафосфат $(NaPO_3)_6$.

НАТРИЙ МУРАВЬИНОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ФОРМИАТ)

Natrium formicum	Sodium formiate	Natriumformiat

$Na(HCOO) \cdot 2H_2O$ Мол. в. 104,04

Свойства

Бесцветные гигроскопичные кристаллы, хорошо растворимые в воде (46,5% при 20 °С) и этиловом спирте. Пл. безводной соли 1,919 г/см³, т. пл. 253 °С.

Приготовление

Препарат можно получить нейтрализацией муравьиной кислоты кислым углекислым натрием:

$$HCOOH + NaHCO_3 = Na(HCOO) + CO_2\uparrow + H_2O$$

В 200 г $NaHCO_3$ постепенно при перемешивании приливают 100 мл 85%-ной HCOOH (техн.); реакция смеси должна остаться щелочной. Затем вносят 0,5 г активного угля, нагревают 1—2 ч и проверяют присутствие Fe^{3+} (сероводородной водой). Если ионы Fe^{3+} обнаружены, то ко всему раствору добавляют немного сероводородной воды и фильтруют.

Раствор подкисляют HCOOH до слабокислой реакции на лакмус (около 8 мл), упаривают до плотности 1,29 (при 80 °С) и охлаждают до 20 °С. При этом выпадает 5—10 г не совсем чистого $Na(HCOO) \cdot 2H_2O$; эту соль отбрасывают. Раствор фильтруют, фильтрат упаривают на песчаной бане до температуры кипения 115 °С и охлаждают льдом. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают этиловым спиртом.

Выход 130 г (88%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

НАТРИЙ НАДБОРНОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ПЕРБОРАТ)

Natrium perboricum	Sodium perborate	Natriumperborat

$NaBO_3 \cdot 4H_2O$ или $NaBO_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O$ Мол. в. 153,86

Свойства

Бесцветные кристаллы моноклинной системы. Реактив мало растворим в воде (2,49% безводной соли при 15 °С). Сухая соль может сохраняться неограниченное время. При продолжительном хранении водного раствора соли выделяется кислород, при кипячении раствора происходит энергичное выделение кислорода.

При нагревании препарата до 70 °С образуется моногидрат $NaBO_3 \cdot H_2O$, представляющий собой белую твердую фарфоровидную гигроскопичную массу.

Приготовление

1. Надборнокислый натрий можно получить действием перекиси водорода и гидроокиси натрия на тетраборнокислый натрий:

$$Na_2B_4O_7+4H_2O_2+2NaOH=4NaBO_3+5H_2O$$

Растворяют 20 г буры и 4 г NaOH в небольшом количестве воды. В раствор приливают 120 мл 3%-ной H_2O_2 и смесь оставляют на холоду. Выпавшие мелкие кристаллы препарата отфильтровывают и промывают холодной водой, затем этиловым спиртом и диэтиловым эфиром.

Выход 15 г (95% по H_2O_2).

2. Препарат можно получить также, действуя перекисью натрия на борную кислоту:

$$H_3BO_3+Na_2O_2=NaBO_3+NaOH+H_2O$$

В охлажденный льдом до −8 °C раствор 62 г борной кислоты в 500 мл воды вносят небольшими порциями 78 г Na_2O_2, не допуская повышения температуры смеси выше +10 °C. Реакционную смесь оставляют на сутки на холоду. Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают этиловым спиртом и сушат в эксикаторе над прокаленным $CaCl_2$.

Выход 50—53 г (до 35% по H_3BO_3).

НАТРИЙ НАДСЕРНОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ПЕРСУЛЬФАТ)

Natrium persulfuricum	Sodium persulphate	Natriumpersulfat

$Na_2S_2O_8$ Мол. в. 238,10

Свойства

Бесцветные кристаллы. При 80 °C соль переходит в Na_2SO_4 с выделением кислорода. Реактив хорошо растворим в воде (41,33% при 20 °C) и этиловом спирте. В водных растворах $Na_2S_2O_8$ постепенно разлагается даже при комнатной температуре, выше 50 °C разложение протекает быстро.

Приготовление

1. Надсернокислый натрий можно получить при разложении аммонийной соли раствором углекислого натрия:

$$Na_2CO_3+(NH_4)_2S_2O_8=Na_2S_2O_8+2NH_3\uparrow+CO_2\uparrow+H_2O$$

Растирают (*под тягой*) в ступке 430 г $Na_2CO_3\cdot10H_2O$ (х. ч.) с 340 г $(NH_4)_2S_2O_8$ (ч. д. а.), при этом масса становится кашицеобразной. Для удаления NH_3 смесь нагревают до 40—50 °C или продувают воздух, освобожденный от CO_2. Кристаллическую массу отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой и сушат в темном месте.

Выход ~300 г (~85%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

2. Для получения препарата квалификации ч. д. а. предложена аналогичная методика лишь с заменой Na_2CO_3 на NaOH:

$$(NH_4)_2S_2O_8+2NaOH=Na_2S_2O_8+2NH_3\uparrow+2H_2O$$

В круглодонную колбу емкостью 500 мл помещают 122 г $(NH_4)_2S_2O_8$ (ч. д. а.) и 100 мл 33%-ного раствора NaOH (ч.). Колбу присоединяют к вакуумному насосу и нагревают. При 30—40 °C отгоняются аммиак и вода, при этом раствор упаривается наполовину. Раствор охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат 1—2 ч при 40 °C.

Выход препарата с содержанием 97—99% $Na_2S_2O_8$ составляет 88 г (70%). Маточные растворы, содержащие NaOH не более 12 г/л, можно использовать при следующем синтезе. В этом случае выход $Na_2S_2O_8$ увеличивается до 94%.

НАТРИЙ НИТРОПРУССИДНЫЙ [(НАТРИЙ НИТРОПРУССИД, НАТРИЙНИТРОЗОПЕНТАЦИАНОФЕРРАТ(III)]

Natrium nitroprussicum	Sodium nitroprussiate	Nitroprussidnatrium Nitroferridcyannatrium

$Na_2[Fe(CN)_5NO]\cdot2H_2O$ Мол. в. 297,95

Свойства

Гранатово-красные кристаллы ромбической системы, пл. 1,71 г/см³. Реактив не теряет кристаллизационной воды даже при 100 °C. При 400 °C разлагается с выделением NO и $(CN)_2$. Хорошо растворим в воде (28,5% при 20 °C), нерастворим в абсолютном этиловом спирте. В водном растворе реактив довольно быстро разлагается даже на рассеянном свету. В щелочном растворе — сильный восстановитель.

Нитропруссид натрия *сильно ядовит*.

Приготовление

Работу следует проводить под сильной тягой.

Препарат квалификации ч. д. а. получают по методике, основанной на следующих реакциях:

$$2K_4[Fe(CN)_6]+4NaNO_2+4H_2SO_4=2K_2[Fe(CN)_5NO]+2NO\uparrow+(CN)_2\uparrow+2Na_2SO_4+2K_2SO_4+4H_2O$$

$$K_2[Fe(CN)_5NO]+CuSO_4=Cu[Fe(CN)_5NO]\downarrow+K_2SO_4$$

$$Cu[Fe(CN)_5NO]+2NaHCO_3=Na_2[Fe(CN)_5NO]+CuCO_3\downarrow+CO_2\uparrow+H_2O$$

В широкогорлой колбе в 240 мл воды растворяют при нагревании 120 г $K_4[Fe(CN)_6]\cdot3H_2O$ и при перемешивании вносят 78 г $NaNO_2$. Колбу закрывают пробкой, через которую вставляют термометр, капельную воронку и широкую стеклянную трубку, служащую для отвода в тягу выделяющихся газов. Содержимое колбы нагревают на водяной бане до 85 °C и очень медленно приливают из капельной воронки раствор 68 г H_2SO_4 (пл. 1,84) в 240 мл воды. Кислоту приливают с такой скоростью, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 85—90 °C.

После введения всей кислоты приливают еще 30 мл такого же раствора H_2SO_4 и жидкость нагревают 1—2 ч до 100 °C. Затем раствор испытывают на $K_4[Fe(CN)_6]$ и $K_3[Fe(CN)_6]$. Для проверки $K_3[Fe(CN)_6]$ 0,5 мл раствора разбавляют 2,5 мл воды и вводят несколько капель раствора $FeSO_4$, при отсутствии этой соли не должно получаться синего окрашивания; в противном случае в реакционный раствор добавляют еще 2—3 г $NaNO_2$ и нагревают. При отсутствии $K_4[Fe(CN)_6]$ в пробе жидкости при введении $CuSO_4$ должен выделяться светло-зеленый, но не коричневый осадок.

Жидкость фильтруют в фарфоровую чашку и добавляют при перемешивании нагретый до 80 °C раствор 73 г $CuSO_4\cdot5H_2O$ в 150 мл воды. После отстаивания жидкость декантируют и осадок промывают декантацией теплой (25—30 °C) водой до отрицательной реакции промывных вод на SO_4^{2-} (в пробе жидкости при добавлении $BaCl_2$ не должно появляться помутнения).

Отмытый осадок нитропруссида меди разлагают концентрированным раствором 40 г $NaHCO_3$, раствор фильтруют и осадок $CuCO_3$ промывают на фильтре водой, соединяя промывные воды с фильтратом. Фильтрат подкисляют 6—8 мл CH_3COOH и упаривают до половины объема. В полученном растворе окончательно осаждают примесь SO_4^{2-}, добавляя 1,5—2 г $Ba(CH_3COO)_2$. Раствор фильтруют, упаривают на водяной бане до появления толстой кристаллической пленки и охлаждают. Выпавший препарат перекристаллизовывают из горячей воды и сушат при температуре не выше 40 °С.

НАТРИЙ ОРТОВАНАДИЕВОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ВАНАДИЕВОКИСЛЫЙ, НАТРИЙ ОРТОВАНАДАТ)

Natrium vanadicum (ortho) — Sodium vanadate — Natriumvanadat (ortho)

$Na_3VO_4 \cdot 12H_2O$ Мол. в. 400,09

Свойства

Бесцветные игольчатые кристаллы. Т. пл. безводной соли 866 °С. Реактив хорошо растворим в горячей воде, нерастворим в этиловом спирте. Водный раствор показывает щелочную реакцию (вследствие гидролиза). В растворе ортованадат постепенно превращается в пированадат:

$$2Na_3VO_4 + H_2O = Na_4V_2O_7 + 2NaOH$$

при кипячении раствора образуется метаванадат:

$$Na_3VO_4 + H_2O = NaVO_3 + 2NaOH$$

Приготовление

Препарат реактивной чистоты можно получить при взаимодействии метаванадата натрия с гидроокисью натрия:

$$NaVO_3 + 2NaOH = Na_3VO_4 + H_2O$$

Готовят раствор $NaVO_3$ из 24 г Na_2CO_3 и 50 г NH_4VO_3, как указано выше в разд. «Натрий метаванадиевокислый». В отфильтрованный раствор приливают 65 мл раствора NaOH (ч. д. а., пл. 1,52—1,53) и смесь выдерживают 25—30 мин. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 3—4 раза насыщенным раствором Na_3VO_4 и 2—3 раза (по 10 мл) этиловым спиртом и сушат при 40—50 °С до исчезновения запаха спирта.

Выход 120 г (95%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

НАТРИЙ ОРТОМЫШЬЯКОВОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ МЫШЬЯКОВОКИСЛЫЙ, НАТРИЙ ОРТОАРСЕНАТ)

Natrium arsenicicum — Sodium arsenate — Natriumarsenat

$Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$ Мол. в. 424,07

Свойства

Бесцветные кристаллы ромбической или гексагональной системы, пл. 1,759 г/см³. Реактив устойчив на воздухе. При 86,3 °С плавится в кристаллизационной воде. Хорошо растворим в воде (16% безводной соли при 15,5 °С), реакция раствора сильнощелочная. Раствор постепенно поглощает из воздуха CO_2 и реактив переходит в двузамещенную соль:

$$Na_3AsO_4 + CO_2 + H_2O = Na_2HAsO_4 + NaHCO_3$$

Приготовление

1. В раствор H_3AsO_4 (ч.) добавляют NaOH (ч.) до pH раствора 11,5—12,5 (при добавлении к пробе раствора тимолового синего должно появиться темно-синее окрашивание). При испарении раствора на воздухе выпадают кристаллы препарата (тем крупнее, чем выше pH раствора).

Выход 40—50%.

2. Мышьяковокислый натрий можно получить при взаимодействии мышьяковистого ангидрида с азотнокислым натрием в щелочной среде:

$$As_2O_3 + 2NaNO_3 + 6NaOH = 2Na_3AsO_4 + 2NaNO_2 + 3H_2O$$

Растворяют 20 г As_2O_3 в растворе 25 г NaOH, вносят 17,5 г $NaNO_3$ и раствор выпаривают досуха. Остаток прокаливают при 500—600 °С. После охлаждения остаток (смесь солей) растворяют в воде, упаривают до начала кристаллизации и охлаждают. Выпадает чистый $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$; азотистокислый натрий практически полностью остается в растворе.

Выход 50—70%.

НАТРИЙ ПЕРЕКИСЬ

Natrium peroxydatum, Natrium hyperoxydatum — Sodium peroxide — Natriumperoxid

Na_2O_2 Мол. в. 77,98

$Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ Мол. в. 222,10

Свойства

Совершенно чистая Na_2O_2 — белый порошок, технический препарат обычно имеет желтоватую окраску. Пл. 2,5 г/см³. При нагревании реактив желтеет. Нерастворим в этиловом спирте. Соприкасаясь с водой, сильно разогревается и растворяется с частичным разложением. При растворении в ледяной воде или с использованием измельченного льда разложение незначительно. При кипячении раствора выделяется кислород.

$Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ — белые пластинчатые кристаллы, пл. 1,56 г/см³ при 0 °С. Плавятся при 30 °С в кристаллизационной воде. При длительном хранении кристаллы расплываются и гидрат разлагается на NaOH, воду и кислород. Жадно поглощает CO_2 из воздуха, переходя в Na_2CO_3.

Приготовление

1. Перекись натрия можно получить при взаимодействии гидроокиси натрия с перекисью водорода:

$$2NaOH + H_2O_2 = Na_2O_2 + 2H_2O$$

Сливают охлажденные до 0 °С насыщенный раствор NaOH(ч.) и 42%-ную H_2O_2 (соотношение реагентов — стехиометрическое). Сразу выделяется осадок, который отсасывают на воронке со стеклянной фильтрующей пластинкой № 1 и промывают абсолютным этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. Получают характерные блестящие пластинчатые кристаллы $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$.

2. Растворяют 1 вес. ч. Na_2O_2 (техн.) в 4 вес. ч. ледяной воды, при этом следят за тем, чтобы температура жидкости не поднималась выше 40 °С. При охлаждении раствора до 0 °С выкристаллизовывается $Na_2O_2 \cdot 8H_2O$. Препарат отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в атмосфере, свободной от CO_2.

НАТРИЙ ПИРОСЕРНИСТОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ПИРОСУЛЬФИТ)

Natrium pyrosulfurosum	Sodium pyrosulphite	Natriumpyrosulfit

$Na_2S_2O_5$ Мол. в. 190,10

Свойства

Белый порошок с сильным запахом сернистого ангидрида. При хранении на воздухе реактив теряет SO_2 и поглощает кислород, переходя в Na_2SO_4. Хорошо растворим в воде (39,5% при 20 °С), реакция раствора кислая. При нагревании раствора выше 65 °С реактив разлагается на Na_2SO_3 и SO_2. Раствор $Na_2S_2O_5$ растворяет серу с образованием $Na_2S_2O_3$.

Приготовление

1. Для получения препарата квалификации ч. д. а. готовят раствор $NaHSO_3$, при кристаллизации которого выпадает $Na_2S_2O_5$:

$$NaHCO_3 + SO_2 = NaHSO_3 + CO_2\uparrow$$

$$2NaHSO_3 = Na_2S_2O_5 + H_2O$$

В колбу помещают раствор 80 г $NaHCO_3$* (ч.) в 400—600 мл воды и пропускают (*под тягой*) струю промытого водой SO_2 до полного прекращения выделения CO_2. В полученный раствор $NaHSO_3$ прибавляют равный объем этилового спирта и выпавший кристаллический порошок отсасывают на воронке Бюхнера. Препарат стехиометрического состава получается только при сушке в токе чистого водорода.

Выход 72—80 г (80—90%).

2. Пиросернистокислый натрий удобно получать сухим путем по реакции:

$$2NaHCO_3 + 2SO_2 = Na_2S_2O_5 + 2CO_2\uparrow + H_2O$$

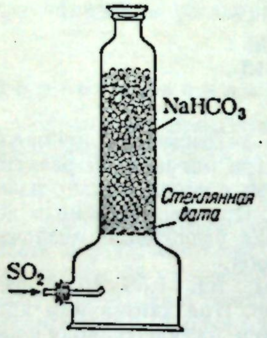


Рис. 39. Колонка для получения $Na_2S_2O_5$.

В обычную сушильную колонку (рис. 39), нижняя часть которой заполнена стеклянной ватой, загружают смесь $NaHCO_3$ с крупными осколками стекла. Снизу в колонку подают (*под тягой*) ток SO_2 до тех пор, пока не прекратится выделение CO_2 и сернистый ангидрид будет проходить колонку, не поглощаясь. Образующаяся при реакции вода собирается в нижней части колонки, и соль получается практически сухой. С помощью сита ее отделяют от осколков стекла и помещают в плотно закрывающуюся банку. Затем безводную соль (73 г) прокаливают в большом фарфоровом тигле 2—3 ч при 550—600 °С, изредка перемешивая. Прокаливание ведут до тех пор, пока растворенная в воде проба препарата не будет давать с $AgNO_3$ чисто белый (*не желтоватый*) осадок. Выход 65—67 ч (почти 100%).

Кристаллический препарат готовят из полученной прокаленной соли. Безводную соль растворяют при 70—75 °С в 320 мл воды. Раствор упаривают при 70—75 °С до образования сплошной кристаллической пленки и медленно охлаждают до 20 °С. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 50 мл воды, сушат на пергаментной бумаге и переносят в банку с притертой пробкой.

Выход 100 г (85%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

---

* $NaHCO_3$ можно заменить 140 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ или 40 г NaOH.

НАТРИЙ ПИРОСЕРНОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ПИРОСУЛЬФАТ)

Natrium pyrosulfuricum	Sodium pyrosulphate	Natriumpyrosulfat

$Na_2S_2O_7$ Мол. в. 222,10

Свойства

Белая плотная масса, пл. 2,658 г/см³. Т. пл. 400,9 °С. При 460 °С отщепляется SO_3 и соль переходит в Na_2SO_4. Реактив хорошо растворим в воде.

Приготовление

Пиросернокислый натрий получают при нагревании кислого сернокислого натрия:

$$2(NaHSO_4 \cdot H_2O) = Na_2S_2O_7 + 3H_2O\uparrow$$

В фарфоровой чашке нагревают до 200—250 °С 100 г $NaHSO_4 \cdot H_2O$. Расплавленная соль кипит (*необходимы защитные очки!*), теряя кристаллизационную воду. Через 30 мин температуру повышают до 320 °С. Сначала из расплавленной соли выделяются крупные пузырьки пара, затем пузырьки становятся мелкими и, наконец, появляется легкий дымок SO_3, что указывает на конец реакции.

Расплавленную соль выливают в фарфоровую ступку, по охлаждении дробят на куски и еще теплой переносят в плотно закрывающуюся банку.

Выход ~ 80 г (~ 100%).

НАТРИЙ ПИРОФОСФОРНОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ПИРОФОСФАТ)

Natrium pyrophosphoricum	Sodium pyrophosphate	Natriumpyrophosphat

$Na_4P_2O_7$ Мол. в. 265,89
$Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ Мол. в. 446,05

Свойства

Безводный реактив — белая масса, пл. 2,373 г/см³. Т. пл. 880 °С.

Гидрат $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ — бесцветные блестящие кристаллы, пл. 1,836 г/см³. Растворим в воде (5,8% при 20 °С), нерастворим в этиловом спирте. Реакция водного раствора щелочная; при кипячении раствора в присутствии кислот соль переходит в Na_2HPO_4.

Приготовление

Безводный и водный препарат можно получить из фосфорнокислого двузамещенного натрия:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O\uparrow$$

В фарфоровые чашки (2—3) насыпают 180 г $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (ч.) тонким слоем, чашки прикрывают часовыми стеклами и препарат сушат 4—5 ч при 120—130 °С.

НАТРИЙ ПИРОФОСФОРНОКИСЛЫЙ ДВУЗАМЕЩЕННЫЙ (НАТРИЙ ДИГИДРОПИРОФОСФАТ)

Natrium pyrophosphoricum bibasicum	Sodium pyrophosphate hydrogen	Natriumpyrophosphat zweibasisch

$Na_2H_2P_2O_7$ Мол. в. 221,94

Свойства

Бесцветные кристаллы моноклинной системы, пл. 1,862 г/см³. При 220 °С реактив разлагается, образуя метафосфат. Растворим в воде (4,3% при 0 °С). В растворе $Na_2H_2P_2O_7$ гидролизуется до ортофосфата, гидролиз ускоряется при нагревании:

$$Na_2H_2P_2O_7 + H_2O = 2NaH_2PO_4$$

При кристаллизации из водных растворов ниже 20 °С выделяется гексагидрат $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$.

Приготовление

1. Препарат удобно получать из фосфорнокислого однозамещенного натрия:

$$2NaH_2PO_4 = Na_2H_2P_2O_7 + H_2O\uparrow$$

Соль $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ сушат при 70 °С, затем нагревают 12 ч при 210 °С. Полученный препарат содержит ~ 97% $Na_2H_2P_2O_7$.

2. Крупнокристаллический препарат можно выделить из кислого раствора средней соли $Na_4P_2O_7$:

$$Na_4P_2O_7 + 2CH_3COOH = Na_2H_2P_2O_7 + 2CH_3COONa$$

В 100 мл насыщенного при 40 °С водного раствора $Na_4P_2O_7$ приливают 75 мл ледяной CH_3COOH и при 40 °С перемешивают жидкость до окончания кристаллизации (2—3 ч). Кристаллы начинают образовываться через 30—50 мин, после этого температуру можно понизить до 30 °С (но не ниже, во избежание выпадения кристаллогидрата $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$). Выпавшие кристаллы $Na_2H_2P_2O_7$ отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 2 раза ледяной водой и сушат при 100 °С.

Выход ~ 5 г (50%).

НАТРИЙ ПЯТИСЕРНИСТЫЙ (НАТРИЙ ПЕНТАСУЛЬФИД)

Natrium pentasulfuratum	Sodium pentasulphide	Natriumpentasulfid

$Na_2S_5 \cdot 5H_2O$ Мол. в. 296,37

Свойства

Оранжево-красные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Т. пл. 255 °С. При действии на реактив кислот выделяется сера.

Приготовление

1. Готовят спиртовый раствор сернистого натрия, после чего добавляют стехиометрическое количество серы:

$$2NaOH + H_2S = Na_2S + 2H_2O$$

$$Na_2S + 4S = Na_2S_5$$

Растворяют 8 г NaOH в возможно малом количестве этилового спирта, делят раствор пополам и одну часть насыщают (*под тягой*) сероводородом. Затем обе части раствора смешивают и вносят при нагревании 12,8 г истертой серы. При стоянии раствора на холоду в течение нескольких дней сначала выпадает $Na_2S_4 \cdot 8H_2O$, а затем (при 5 °С) — $Na_2S_5 \cdot 5H_2O$.

2. Для приготовления раствора так называемого «многосернистого» натрия, представляющего собой смесь различных полисульфидов, выдерживают смесь теплого раствора сернистого натрия с серой, взятой в избытке, в течение нескольких дней и фильтруют.

НАТРИЙ СЕРНИСТОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ СУЛЬФИТ)

Natrium sulfurosum	Sodium sulphite	Natriumsulfit

Na_2SO_3 Мол. в. 126,04
$Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ Мол. в. 252,15

Свойства

Безводный реактив — кристаллический порошок, пл. 2,633 г/см³. Устойчив в сухом воздухе; окисляется гораздо медленнее кристаллогидрата.

Гидрат $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ — большие бесцветные кристаллы моноклинной системы, пл. 1,561 г/см³. Реактив хорошо растворим в воде (20,7% безводной соли при 20 °С), реакция раствора щелочная. На воздухе выветривается и окисляется, переходя в Na_2SO_4; при хранении в банке верхний слой реактива защищает от окисления нижний слой. При 150 °С теряет кристаллизационную воду, при более сильном нагревании плавится в смесь Na_2S и Na_2SO_4:

$$4Na_2SO_3 = Na_2S + 3Na_2SO_4$$

Приготовление

1. Сернистокислый натрий можно получить при взаимодействии углекислого натрия с сернистым ангидридом:

$$Na_2CO_3 + 2SO_2 + H_2O = 2NaHSO_3 + CO_2\uparrow$$

$$2NaHSO_3 + Na_2CO_3 = 2Na_2SO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Отфильтрованный раствор 160 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (или эквивалентного количества NaOH) в 320 мл воды делят пополам и одну часть насыщают (*под тягой*) SO_2 при нагревании на водяной бане до 40 °С. В полученный раствор, содержащий $NaHSO_3$, приливают вторую половину раствора Na_2CO_3. Раствор оставляют кристаллизоваться, по возможности защищая от действия воздуха*.

Выход 110 г (80 %).

2. Безводный препарат квалификации ч. можно получить следующим образом.

Готовят насыщенный при 33 °С раствор $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ (техн.), добавляют немного концентрированного раствора NaOH для осаждения Ca, Mg и других металлов и фильтруют. Фильтрат медленно нагревают до 100—105 °С, при этом выпадает безводный Na_2SO_3. Горячий раствор быстро фильтруют на воронке Бюхнера и осадок сушат при комнатной температуре. Соль стехиометрического состава можно получить только при сушке в токе чистого водорода.

---

* О получении Na_2SO_3 в присутствии отрицательных катализаторов, замедляющих окисление препарата, см. Зильберман Я. И., Иванов П. Т., ЖПХ, 1940, т. 13, с. 451.

НАТРИЙ СЕРНИСТОКИСЛЫЙ КИСЛЫЙ (НАТРИЙ БИСУЛЬФИТ)

Natrium bisulfurosum	Sodium disulphite Sodium sulphite hydrogen	Natriumbisulfit

$NaHSO_3$ Мол. в. 104,07

Свойства

$NaHSO_3$ существует только в растворе; при кристаллизации выделяется пиросернистокислая соль $Na_2S_2O_5$. Раствор имеет сильный запах сернистого ангидрида.

Приготовление

См. разд. «Натрий пиросернистокислый», приготовление п. 1.

НАТРИЙ СЕРНИСТЫЙ (НАТРИЙ СУЛЬФИД)

Natrium sulfuratum	Sodium sulphide	Natriumsulfid

Na_2S Мол. в. 78,04
$Na_2S \cdot 9H_2O$ Мол. в. 240,18

Свойства

Безводный реактив — белый или желтоватый порошок, пл. 1,856 г/см³. Т. пл. 950 °С.

Кристаллогидрат $Na_2S \cdot 9H_2O$ — большие прозрачные бесцветные или слабоокрашенные квадратные призмы. Пл. 2,471 г/см³. На воздухе препарат становится влажным, но не расплывается; одновременно он медленно окисляется.

Хорошо растворим в воде (15,3% безводной соли при 18 °С), реакция раствора сильнощелочная. В растворе Na_2S быстро окисляется, поэтому некоторые авторы рекомендуют хранить его под слоем масла.

Приготовление

1. Препарат $Na_2S \cdot 9H_2O$, соответствующий реактиву квалификации ч. д. а., легко получить очисткой технического продукта.

Растворяют (*под тягой*) 400 г Na_2S (техн.) в 400 мл горячей воды и раствор фильтруют через складчатый фильтр. Фильтрат охлаждают льдом при энергичном перемешивании. Выпавшие мелкие желтые кристаллы (600—700 г) отсасывают на воронке Бюхнера, переносят в чашку, добавляют 15 мл воды и 0,2 г $Ba(OH)_2$, нагревают, фильтруют и охлаждают. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и для окончательной очистки растворяют при нагревании в 5—10 мл воды, прибавляют 2—3 г ZnO, тщательно перемешивают и после отстаивания фильтруют. Фильтрат охлаждают льдом, непрерывно перемешивая, и выпавшие белые кристаллы отсасывают.

Если хотят получить безводную соль, то препарат сушат 24 ч в вакуум-эксикаторе над прокаленным $CaCl_2$. Выход 70—140 г. Если кристаллы получаются желтоватые, то перекристаллизацию повторяют, добавив немного ZnO.

2. Препарат $Na_2S \cdot 9H_2O$ реактивной чистоты можно получить из гидроокиси натрия и сероводорода.

Растворяют 250 г NaOH (ч.) в 1 л воды, фильтруют и раствор делят пополам. В одну часть пропускают (*под тягой*) сероводород до полного

насыщения, затем вливают оставшуюся часть раствора и быстро фильтруют, закрывая воронку часовым стеклом для уменьшения доступа воздуха.

Фильтрат упаривают в вакууме на водяной бане при 50—55 °С до половины объема. Смесь с кристаллами $Na_2S \cdot 9H_2O$ растворяют в небольшом количестве воды. Раствор переливают в банку и охлаждают льдом при частом перемешивании (рекомендуется внести затравку — кристаллик готового $Na_2S \cdot 9H_2O$). Выпавшую соль быстро отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 2—3 раза этиловым спиртом (по 25 мл) и переносят в банку с резиновой или корковой пробкой.

Выход 400—450 г (53—60%).

3. Безводный препарат можно получить осушкой кристаллогидрата*. Очень эффективная осушка достигается в сушильном пистолете Фишера (рис. 40), в котором одновременно используется действие осушителя, вакуума и нагревания.

Гидрат $Na_2S \cdot 9H_2O$ загружают в пробирку *4*, которую посредством шлифа подсоединяют к сосуду *2* с P_2O_5. В колбе *1* кипятят ацетон, пары которого обогревают пробирку *4*. Через кран *3* прибор соединяют с вакуумным насосом.

Препарат после осушки в приборе содержит около 4% воды, поэтому полученную соль рекомендуется дополнительно прокалить до 700 °С в токе водорода.

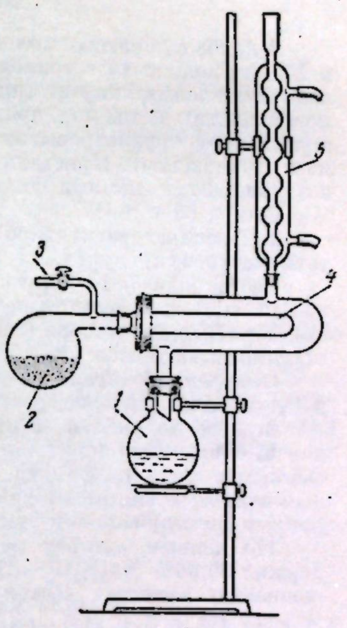


Рис. 40. Сушильный пистолет Фишера:
1 — круглодонная колба с обогревающей жидкостью; *2* — сосуд с P_2O_5; *3* — кран; *4* — пробирка с осушаемым веществом; *5* — обратный холодильник.

НАТРИЙ СЕРНОВАТИСТОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ТИОСУЛЬФАТ, «ГИПОСУЛЬФИТ»**)

Natrium hyposulfurosum Natrium thiosulfuricum	Sodium hyposulphite Sodium thiosulphate	Natriumhyposulfit Natriumthiosulfat

$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ Мол. в. 248,19

Свойства

Большие прозрачные кристаллы моноклинной системы в форме призм. Пл. 1,715 г/см³. На воздухе реактив устойчив. При 56 °С плавится в кристаллизационной воде, при 100 °С обезвоживается. При прокаливании разлагается:

$$4Na_2S_2O_3 = 3Na_2SO_4 + Na_2S_5$$

* О получении очень чистого безводного Na_2S синтезом см. Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г. Брауэра. Пер. с нем. М., Издатинлит, 1956, 895 с. См. с. 187.

** Название «гипосульфит» правильнее применять к соли $Na_2S_2O_4$.

18 Заказ 812

Сильными кислотами разлагается с выделением S и SO_2.

Хорошо растворим в воде (41,2% безводной соли при 20 °С), реакция раствора слабощелочная; нерастворим в этиловом спирте.

Приготовление

1. Препарат можно получить, растворяя серу в растворе сернистокислого натрия:

$$Na_2SO_3+S=Na_2S_2O_3$$

В колбе с обратным холодильником кипятят раствор 100 г $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$ в 200 мл воды с 14 г тонкоистертой черенковой серы, предварительно смоченной этиловым спиртом (иначе она не смачивается раствором и плавает на поверхности), до тех пор, пока сера не перестанет растворяться. Нерастворившуюся серу отфильтровывают, раствор упаривают до начала кристаллизации и охлаждают. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе между листами фильтровальной бумаги.

Выход 60 г (60%).

2. Препарат реактивной чистоты можно получить перекристаллизацией технического продукта.

Растворяют 700 г соли в 300 мл горячей воды, фильтруют и охлаждают до 0 °С при непрерывном перемешивании для получения более мелких кристаллов. Выпавшую соль (450 г) отсасывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают еще раз в таких же условиях.

Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Из маточного раствора можно выделить менее чистый препарат.

3. Для получения чистого препарата, пригодного для аналитических целей, очищенную перекристаллизацией соль растирают с этиловым спиртом, выливают массу на фильтр, и, дав стечь спирту, промывают соль абсолютным этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. Препарат оставляют на сутки, покрыв фильтровальной бумагой, после чего ссыпают в сухую банку.

По данным авторов методики, очищенный таким путем препарат содержал 99,99% $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ и даже после 5-летнего хранения содержание основного вещества составляло 99,90—99,94%.

НАТРИЙ СЕРНОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ СУЛЬФАТ, ГЛАУБЕРОВА СОЛЬ)*

Natrium sulfuricum	Sodium sulphate Glauber's salt	Natriumsulfat Glaubersalz

Na_2SO_4 Мол. в. 142,04
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ Мол. в. 322,19

Свойства

Безводный реактив — белый порошок, пл. 2,698 г/см³. Т. пл. 884, т. кип. 1430 °С. Наиболее стойкими материалами к Na_2SO_4 при высокой температуре являются алунд и корунд; фарфор и кварц заметно разрушаются.

Гидрат $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — большие бесцветные призматические кристаллы моноклинной системы, горько-соленого вкуса. Пл. 1,464 г/см³. На воздухе реактив быстро выветривается, переходя в белый порошок безводной соли. При 32,4 °С плавится в кристаллизационной воде.

Приготовление

Сернокислый натрий, соответствующий реактиву квалификации ч. д. а., можно получить нейтрализацией серной кислоты углекислым натрием:

$$Na_2CO_3+H_2SO_4=Na_2SO_4+CO_2\uparrow+H_2O$$

*Термин «глауберова соль» относится только к гидрату.

В 20%-ный раствор H_2SO_4 (ч. д. а.) вносят небольшими порциями сухой Na_2CO_3 (ч.) до прекращения выделения CO_2 и до приобретения раствором слабощелочной реакции. Затем раствор нагревают до кипения, фильтруют и фильтрат упаривают до начала кристаллизации. При охлаждении выпадают кристаллы $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$.

Для получения безводного препарата гидрат $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ нагревают в фарфоровой чашке при температуре около 100 °С до тех пор, пока не образуется белый рыхлый порошок.

НАТРИЙ СЕРНОКИСЛЫЙ КИСЛЫЙ (НАТРИЙ БИСУЛЬФАТ)

Natrium bisulfuricum	Sodium disulphate Sodium sulphate hydrogen	Natriumbisulfat

$NaHSO_4$ Мол. в. 120,07
$NaHSO_4 \cdot H_2O$ Мол. в. 138,08

Свойства

Безводный реактив — прозрачные кристаллы триклинной системы, мутнеющие на воздухе, но не гигроскопичные. Пл. 2,742 г/см³. Т. пл. 186 °С (по другим данным, выше 315 °С).

Гидрат $NaHSO_4 \cdot H_2O$ — крупные бесцветные гигроскопичные кристаллы моноклинной системы, пл. 2,103 г/см³ при 13,5 °С. Т. пл. 58,5 °С. При нагревании гидрат переходит сначала в безводную соль, затем, теряя из двух молекул соли еще молекулу воды, образует пиросернокислый натрий:

$$2NaHSO_4=Na_2S_2O_7+H_2O$$

Растворим в воде, реакция раствора сильнокислая.

Приготовление

1. Гидрат препарата получают следующим образом.

Растворяют 90 г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (ч. д. а.) в 160 г 19%-ной H_2SO_4 (ч. д. а.). Раствор упаривают на водяной бане и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и переносят в плотно закрывающуюся банку.

Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Для получения безводного препарата нагревают до полной прозрачности смесь 71 г Na_2SO_4 (ч.) и 21 мл H_2SO_4 (ч., пл. 1,84); расплавленную массу выливают в платиновую или фарфоровую чашку, охлаждаемую водой. По затвердении массу разбивают на куски и переносят в банку.

Выход 230 г (73%).

НАТРИЙ УГЛЕКИСЛЫЙ (НАТРИЙ КАРБОНАТ, СОДА)

Natrium carbonicum	Sodium carbonate Soda	Natriumkarbonat Soda

Na_2CO_3 Мол. в. 105,99
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ Мол. в. 286,14

Свойства

Безводный реактив — белый порошок, пл. 2,533 г/см³. Т. пл. 854 °С. Хорошо растворяется в воде (17,8% при 20 °С) с выделением тепла.

Гидрат $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ — бесцветные прозрачные кристаллы моноклинной системы, пл. 1,446 г/см³ при 17 °С. На воздухе препарат быстро выветривается, переходя в белый порошок гидрата $Na_2CO_3 \cdot 5H_2O$. При 34,5 °С плавится в кристаллизационной воде, выделяя гидраты с меньшим содержанием воды ($Na_2CO_3 \cdot H_2O$ и, возможно, $Na_2CO_3 \cdot 2H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 3H_2O$). Растворим в воде (с охлаждением); максимальная растворимость достигается при 34 °С. Реакция раствора сильнощелочная (для 6 н., 1 н. и 0,1 н. растворов pH соответственно равны 12,8; 12,27 и 10,9).

Приготовление

1. Для получения кристаллического препарата $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ растворяют 1 вес. ч. безводной соды в 5 вес. ч. горячей воды, фильтруют и охлаждают до комнатной температуры. Выпавшие кристаллы быстро отсасывают на воронке Бюхнера и переносят в плотно закрывающуюся банку.

2. Безводный препарат, соответствующий реактиву квалификации х. ч., можно получить исходя из кислого углекислого натрия по следующей методике.

В серебряной чашке* тщательно перемешивают 500 г $NaHCO_3$ (ч.) и 150 мл воды, затем соль отсасывают на воронке Бюхнера и промывают небольшими порциями воды до полного отсутствия в промывных водах Cl^- и SO_4^{2-} (пробы с $AgNO_3$ и $BaCl_2$). Остается около 475 г чистого $NaHCO_3$.

Соль нагревают в серебряной чашке 3 ч при 300 °С. Полученный Na_2CO_3 (300 г) растворяют в 2 л воды при нагревании на водяной бане. По охлаждении фильтруют через двойной фильтр в серебряную чашку и оставляют для отстаивания на 2 суток. Затем осторожно сливают совершенно прозрачный раствор, упаривают его до образования значительной пленки кристаллов и охлаждают, добавив при 30 °С «затравку» (кристаллик $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$) при перемешивании до 10°С. Кристаллы $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (около 740 г) отсасывают на воронке Бюхнера и промывают ледяной водой (около 150 мл).

Соль в серебряной чашке помещают в автоклав и в течение суток насыщают CO_2 под давлением 2—3 бар. Образовавшийся $NaHCO_3$ (375 г) отсасывают, промывают ледяной водой и нагревают в серебряной чашке 3 ч при 300 °С, изредка перемешивая.

Выход 230 г (73%).

3. Для получения безводного чистого Na_2CO_3, используемого для установления титров растворов, рекомендуется $NaHCO_3$ или $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ выдерживать 2 ч в вакууме при 270 ± 10 °С. Получается негигроскопичный препарат с содержанием 99,998% Na_2CO_3.

4. Моногидрат $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ можно получить следующим образом.

Нагревают декагидрат $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ до 60—70 °С, при этом соль плавится в кристаллизационной воде и частично выпадает в виде мелких кристаллов моногидрата. Еще теплую жидкость фильтруют через воронку для горячего фильтрования и кристаллический порошок промывают горячим этиловым спиртом.

НАТРИЙ УГЛЕКИСЛЫЙ КИСЛЫЙ (НАТРИЙ БИКАРБОНАТ, НАТРИЙ ГИДРОКАРБОНАТ, НАТРИЙ ДВУУГЛЕКИСЛЫЙ)

Natrium bicarbonicum — Sodium bicarbonate — Natriumbikarbonat

$NaHCO_3$ — Мол. в. 84,01

Свойства

Снежно-белый кристаллический порошок, пл. 2,20 г/см³. Растворим в воде (8,76% при 20 °С), почти нерастворим в этиловом спирте. При 350—400 °С теряет воду и CO_2 и переходит в Na_2CO_3. При хранении на воздухе при комнатной температуре соль выделяет заметные количества CO_2.

* При работе с большими количествами (для операций, не связанных с нагреванием) серебряную чашку можно заменить деревянной кадкой, в которой долго находился раствор Na_2CO_3.

Приготовление

Препарат можно получить, насыщая двуокисью углерода раствор углекислого натрия

$$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O = 2NaHCO_3 \downarrow$$

Насыщенный на холоду раствор Na_2CO_3 (ч.) нагревают до 40 °С, помещают в толстостенную склянку емкостью 1 л и закрывают склянку резиновой пробкой с короткой, загнутой на конце газоподводящей трубкой, которую соединяют с аппаратом Киппа, заряженным кусочками мрамора и соляной кислотой. Между реакционной склянкой и аппаратом Киппа устанавливают склянку Тищенко с водой, служащую для промывания CO_2 и контроля скорости поглощения. Реакционную склянку помещают в механический встряхиватель и раствор взбалтывают до тех пор, пока не ослабеет поглощение газа. Затем встряхиватель останавливают, открывают пробку склянки, выдувают скопившийся в склянке воздух струей CO_2 и повторяют операцию насыщения CO_2 еще 1—2 раза.

Выпавший мелкокристаллический осадок $NaHCO_3$ промывают декантацией ледяной водой, затем отсасывают на воронке Бюхнера и промывают ледяной водой до тех пор, пока проба промываемой жидкости будет давать лишь слабо-розовое окрашивание с фенолфталеином. Соль сушат на стеклянной пластинке при комнатной температуре.

Обычно получают препарат, соответствующий реактиву квалификации ч. д. а.

Скорость процесса получения зависит прежде всего от давления, под которым происходит насыщение CO_2.

НАТРИЙ УКСУСНОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ АЦЕТАТ)

Natrium aceticum — Sodium acetate — Natriumacetat, Essigsaures Natrium

CH_3COONa — Мол. в. 82,03
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$ — Мол. в. 136,08

Свойства

Безводный реактив — бесцветные кристаллы моноклинной системы, пл. 1,528 г/см³. Т. пл. 324 °С; при более высокой температуре разлагается на Na_2CO_3 и ацетон.

Гидрат $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ — бесцветные прозрачные кристаллы моноклинной системы, пл. 1,45 г/см³. При 58 °С препарат плавится в кристаллизационной воде, при 120 °С обезвоживается. Хорошо растворим в воде (31,7% безводной соли при 20 °С), труднее в этиловом спирте. Реакция водного раствора слабощелочная (pH 1 н. раствора 8,2).

Приготовление

1. Технический продукт, загрязненный Cl^-, SO_4^{2-} и примесями, окисляемыми $KMnO_4$, можно очистить следующим образом.

Растворяют 500 г технического продукта в 350 мл горячей воды и горячий раствор фильтруют. Фильтрат упаривают на водяной бане при 65—70 °С до плотности 1,27—1,28. При охлаждении до 20 °С выделяется около 400 г $CH_3COONa \cdot 3H_2O$. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают очень небольшим количеством воды и растворяют в 250—300 мл горячей воды.

В раствор добавляют несколько капель раствора NaOH или Na_2CO_3 до явно выраженной щелочной реакции, приливают 80—100 мл 2,5%-ного раствора $KMnO_4$ и выдерживают 30—45 мин, при этом фиолетовая окраска раствора должна сохраняться все время, в противном случае добавляют еще немного $KMnO_4$. Затем раствор кипятят для разрушения избыточного перманганата, отфильтровывают от бурого осадка и упаривают при 65—70 °С до плотности 1,24. Выпавшие при охлаждении кристаллы $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при комнатной температуре.

Выход ~ 250 г (~ 50%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. Маточный раствор при выпаривании до плотности 1,25 дает еще фракцию кристаллов квалификации ч.

2. Безводный реактив получают нагреванием кристаллической соли при 120 °С в фарфоровой чашке до образования сухой белой массы.

НАТРИЙ ФОСФОРНОВАТИСТОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ГИПОФОСФИТ)

Natrium hypophosphorosum	Sodium hypophosphite	Natriumhypophosphit Unterphosphorigsaures Natrium

$NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ Мол. в. 105,99

Свойства

Белые очень гигроскопичные кристаллы. Сухая соль при хранении устойчива; при выдерживании над конц. H_2SO_4 теряет половину кристаллизационной воды. При нагревании до 230—240 °С реактив внезапно разлагается:

$$5NaH_2PO_2 = Na_4P_2O_7 + NaPO_3 + 2PH_3 + 2H_2$$

Хорошо растворим в воде (около 50% при 25 °С) и этиловом спирте (3%). Некоторые металлы (Ni, Pd) в раздробленном состоянии вызывают быстрое разложение реактива в растворе с выделением H_2.

Сильный восстановитель, восстанавливает соли Au, Ag, Pt, Hg, As до металлов, с сильными окислителями взрывает.

Приготовление

1. Препарат можно получить путем взаимодействия белого фосфора с гидроокисью кальция с последующим переводом образующегося фосфорноватистокислого кальция в натриевую соль:

$$8P + 3Ca(OH)_2 + 6H_2O = 3Ca(H_2PO_2)_2 + 2PH_3\uparrow$$

$$Ca(H_2PO_2)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaH_2PO_2$$

Работу следует проводить под сильной тягой и иметь наготове противопожарные средства.

В трехгорлую колбу *1* (рис. 41) из молибденового стекла емкостью 1,5 л, снабженную газоподводящей трубкой *2*, мешалкой с ртутным затвором *3* и обратным холодильником *4*, вносят 320 мл воды, свежепогашенную известь (приготовленную из 80 г CaO и просеянную через сито 100 отверстий на $см^2$), 20 г белого фосфора в кусочках (*огнеопасно!*) и 25 мл дихлорэтана*. Отводную трубку холодильника соединяют с пустой склянкой Дрекселя *5* и далее с трубкой, погруженной в колбу *6* с 300 мл 10%-ного раствора $CuSO_4$, служащего для поглощения PH_3.

Колбу нагревают на водяной бане (при закрытой трубке *2*) и, когда температура бани достигнет 40—50 °С, включают мешалку и повышают температуру до тех пор, пока в холодильнике начнет конденсироваться и стекать дихлорэтан. Нагревание ведут 5—6 ч, регулируя температуру (около 85 °С) так, чтобы шарики холодильника не заполнялись жидким дихлорэтаном. Прерывать операцию крайне нежелательно, поскольку в газовой фазе внутри прибора содержится самовоспламеняющийся PH_3 с примесью P_2H_4.

* Пары дихлорэтана вытесняют из колбы воздух, что необходимо для предупреждения воспламенения фосфора.

По окончании реакции колбу охлаждают и через трубку *2* пропускают CO_2 для осаждения избытка $Ca(OH)_2$. Осаждение считается законченным, когда pH раствора снизится до 7,5—8,0 (проба раствора не должна давать розовой или красной окраски с фенолфталеином).

Реакционную смесь фильтруют, промывая осадок несколько раз водой*. Промывные воды упаривают до половины объема, присоединяют к основному фильтрату и приливают небольшими порциями 20%-ный раствор Na_2CO_3 до слабощелочной реакции на фенолфталеин (70—80 мл). Смесь отсасывают на воронке Бюхнера (от осадка $CaCO_3$) и промывают осадок 20 мл воды. Фильтрат вместе с промывной водой (около 800 мл) упаривают на водяной бане до объема 120—130 мл. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр и снова упаривают до консистенции кашицы. После охлаждения кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в термошкафу при 80—95 °С, пока не получится белый порошок, не пристающий к пестику при растирании.

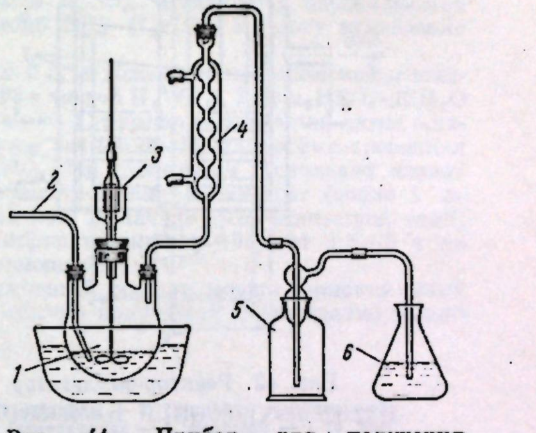


Рис. 41. Прибор для получения $Ca(H_2PO_2)_2$:

1 — круглодонная колба; *2* — газоподводящая трубка; *3* — мешалка с ртутным затвором; *4* — шариковый холодильник; *5* — склянка Дрекселя; *6* — колба с поглотительным раствором.

Выход ~ 25 г (55%). Полученный препарат содержит ~ 96% $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$, остальное — $Na_2HPO_3 \cdot 5H_2O$ и другие соли; обычно соответствует реактиву квалификации ч.

2. Для получения значительных количеств чистого фосфорноватистокислого натрия из белого фосфора и гидроокиси натрия в присутствии $Ba(OH)_2$ можно рекомендовать специальный реактор-эмульгатор** емкостью 2 л (рис. 42). Характерной особенностью реактора являются неподвижные ударные пластины и быстроходная мешалка (1500об/мин),позволяющие эмульгировать расплавленный фосфор,что обеспечивает высокую скорость реакции. Реактор снабжен водяной рубашкой для поддержания температуры реакционной смеси в пределах 50—95 °С.

В реактор загружают 20 г NaOH, 77 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ и 160 мл воды, пускают в ход мешалку и подогревают реактор до 50—60 °С. Затем через штуцер *5* в реактор вливают смесь 31 г расплавленного белого фосфора и 20 мл воды*** (*Осторожно! Очки, перчатки!*), после чего температуру реактора повышают до 92 °С. Реакция, сопровождаемая самовоспламенением фосфина, выделяющегося из штуцера *6*, заканчивается через 8—10 мин. Конец реакции устанавливают по прекращению горения фосфина. Смесь нагревают и перемешивают еще 10—15 мин для удаления растворенных газов.

* Осадок может содержать некоторое количество белого фосфора; рекомендуется осадок зарыть в землю.

** Стрежнев И. В., Моргунова Э. М., Габова Е. Л. ЖПХ, 1963, т. 36, № 5, с. 953; т. 36, № 9, с. 1873.

*** Расплавление фосфора проводят следующим образом. Во взвешенный стаканчик, содержащий 20 мл воды, вносят около 31 г фосфора, стаканчик опускают до половины в теплую (55—60 °С) воду и выдерживают до полного расплавления фосфора. Смесь воды с фосфором вливают в реактор в несколько приемов через воронку, плавно наклоняя стаканчик.

Реакционную смесь отфильтровывают от осадка $BaHPO_3$ (образуется при побочной реакции) и полученный 21—25%-ный раствор NaH_2PO_2 упаривают на водяной бане досуха.

Выход ~ 50 г (~ 63%) кристаллического $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ квалификации ч.

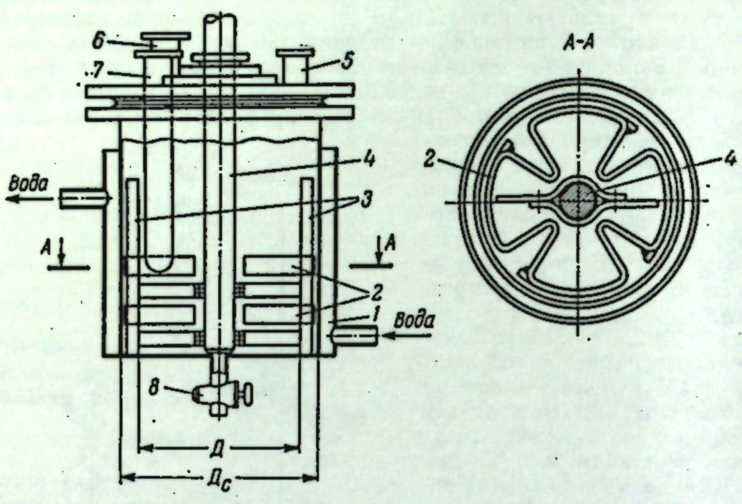


Рис. 42. Реактор-эмульгатор для получения NaH_2PO_2:

1 — водяная рубашка; 2 — ударные пластины, закрепленные на стержнях 3; 4 — мешалка; 5 — загрузочный штуцер; 6 — газоотводный штуцер; 7 — карман для термометра; 8 — спускной кран.

3. Если имеется готовый фосфорноватистокислый кальций, то натриевую соль можно приготовить по обменной реакции с углекислым натрием:

$$Ca(H_2PO_2)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + 2NaH_2PO_2$$

В 50%-ную водную суспензию $Ca(H_2PO_2)_2$ вносят кристаллический $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ до слабощелочной реакции на фенолфталеин. Смесь фильтруют, промывая осадок водой. Фильтрат вместе с промывными водами упаривают до плотности 1,43—1,45 при 85—90 °C, охлаждают до 18 °C и выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера. Маточные растворы снова упаривают и кристаллизуют.

НАТРИЙ ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ВОЛЬФРАМАТ-ФОСФАТ)

Natrium phosphowolframicum	Sodium phosphotungstate	Phosphorwolframsaures Natrium

$Na_2H_5[P(W_2O_7)_6]$ Мол. в. 2960,19

Свойства

Мелкие белые кристаллы, выветривающиеся на воздухе. Реактив хорошо растворим в воде (47,39% при 20 °C).

Приготовление

Сначала готовят свежеосажденную вольфрамовую кислоту (из вольфрамовокислого натрия и азотной кислоты), затем действуют на нее раствором фосфорнокислого двузамещенного натрия:

$$12Na_2WO_4 + Na_2HPO_4 + 24HNO_3 = Na_2H_5[P(W_2O_7)_6] + 24NaNO_3 + 10H_2O$$

В отфильтрованный раствор 200 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в 1 л воды приливают 100 мл HNO_3 (пл. 1,40), при этом осаждается более активная белая модификация H_2WO_4 (при нагревании выпадает желтая H_2WO_4). Осадок тщательно, но быстро (не дольше 1 суток) промывают водой (около 3 л) до полного удаления NO_3^- (проба с дифениламином и H_2SO_4). Получается бледно-желтая творожистая масса, содержащая около 20% H_2WO_4. Кислоту немедленно используют в дальнейшем синтезе.

В круглодонную колбу емкостью 2 л, снабженную механической мешалкой, вносят 500 г влажной H_2WO_4 (100 г чистой H_2WO_4), 7 г $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и 1,3 л воды. Смесь нагревают 3 ч при 50 °C при перемешивании, затем оставляют на 15—20 ч. Реакция считается законченной, если отфильтрованная проба жидкости не дает осадка H_2WO_4 при добавлении нескольких капель HCl (пл. 1,12). Избыток H_2WO_4 отфильтровывают. Фильтрат (около 1 л, пл. 1,02—1,03) упаривают на водяной бане до начала кристаллизации, затем охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат 1,5—2 ч на воздухе (или 30 мин при 50 °C в термошкафу).

Выход 90 г (60%). Используя маточный раствор, можно повысить выход до 80—90%*. По чистоте препарат обычно получается выше квалификации х. ч.

НАТРИЙ ФОСФОРНОКИСЛЫЙ ОДНОЗАМЕЩЕННЫЙ (НАТРИЙ ДИГИДРОФОСФАТ)

Natrium phosphoricum monobasicum	Sodium phosphate monobasic	Natriumphosphat einbasisch

$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ Мол. в. 156,01

Свойства

Бесцветные кристаллы ромбической системы, пл. 1,9096 г/см³. При 60 °C реактив плавится в кристаллизационной воде, при 100 °C обезвоживается. Дальнейшее нагревание до 200 °C приводит к образованию пирофосфата $Na_2H_2P_2O_7$. Хорошо растворим в воде (46% при 20 °C).

Приготовление

1. Препарат можно получить нейтрализацией фосфорной кислоты углекислым натрием до pH ~ 3,5:

$$2H_3PO_4 + Na_2CO_3 = 2NaH_2PO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

В раствор 200 г H_3PO_4 (техн.) в 100 мл воды приливают 10 мл сероводородной воды для осаждения As и смесь оставляют на ночь. На следующий день раствор фильтруют и в фильтрат вносят сухой Na_2CO_3 (ч.) до тех пор,

* Если взять Na_3PO_4 вместо Na_2HPO_4, то получится 3—4-замещенная соль. В этом случае для реакции берут двукратное количество H_2WO_4 относительно стехиометрического:

$$12H_2WO_4 + Na_3PO_4 = Na_3H_4[P(W_2O_7)_6] + 10H_2O$$

Выход 60%. См. Никитина Е. А., Бурис Е. В. ЖОХ, 1956, т. 26, № 10, с. 2661.

пока проба раствора (5 мл) не будет менять окраску метилфиолетового, а при добавлении 1 капли H_3PO_4 будет давать кислую реакцию на метиловый оранжевый. По окончании реакции раствор кипятят 15 мин для удаления CO_2, горячий раствор фильтруют и фильтрат охлаждают при частом перемешивании. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

Выход 180 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

2. Препарат можно получить также из фосфорнокислого двузамещенного натрия:

$$Na_2HPO_4 + H_3PO_4 = 2NaH_2PO_4$$

В раствор 90 г $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (ч. д. а.) в 60 мл воды приливают 17—18 мл H_3PO_4 (ч., пл. 1,70) до явно выраженной кислой реакции на лакмус. Смесь оставляют на 2—4 ч, затем вносят 0,1 г активного угля и фильтруют. Фильтрат упаривают до образования кристаллической пленки и охлаждают при перемешивании. Выпавшую соль отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

Из маточного раствора при упаривании получают еще некоторое количество препарата, который перекристаллизовывают из воды.

Общий выход ~ 80 г (~ 90%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

НАТРИЙ ФОСФОРНОКИСЛЫЙ ДВУЗАМЕЩЕННЫЙ (НАТРИЙ ГИДРОФОСФАТ)

Natrium phosphoricum — Sodium phosphate dibasic — Natriumphosphat zweibasisch

Na_2HPO_4 Мол. в. 141,96
$Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ Мол. в. 177,99
$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ Мол. в. 358,14

Свойства

Безводный реактив — белый кристаллический гигроскопичный порошок. Гидрат $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ — бесцветные прозрачные призматические кристаллы моноклинной системы, быстро выветривающиеся на воздухе. Пл. 1,52 г/см^3. При 38 °С плавятся в кристаллизационной воде. При 100 °С гидрат теряет кристаллизационную воду, при 250 °С распадается с образованием $Na_4P_2O_7$. При осторожном высушивании при температуре несколько ниже точки плавления образуется дигидрат $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$. Это белый порошок, устойчивый на воздухе с относительной влажностью ниже 50%. Пл. 2,066 г/см^3.

Реактив растворим в воде (7,2% безводной соли при 20 °С), реакция раствора щелочная (pH 0,1—1,0 н. растворов около 9,0). Нерастворим в этиловом спирте. Из водных растворов при температуре выше 30 °С выпадает гептагидрат $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$.

Приготовление

1. Препарат можно получить нейтрализацией фосфорной кислоты углекислым натрием до pH ~ 9:

$$H_3PO_4 + Na_2CO_3 = Na_2HPO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$$

В фарфоровой чашке достаточной емкости нагревают на паровой бане 20%-ную H_3PO_4 (ч. д. а.), затем прибавляют насыщенный раствор Na_2CO_3 (ч. д. а.), пока горячая жидкость не приобретет слабощелочную реакцию на фенолфталеин. По окончании реакции раствор фильтруют, фильтрат упаривают до начала кристаллизации и охлаждают. Выпавшие кристаллы переносят в воронку и, после того как стечет жидкость, сушат между листами фильтровальной бумаги.

2. Для получения применяемого для приготовления буферных растворов препарата «по Зёренсену» $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ 100 г соли $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (ч. д. а.) сушат в тонком слое при температуре *не выше 37 °С* до тех пор, пока проба соли при прокаливании до 150—200 °С покажет потерю массы, равную 25,28±0,1%.

Выход 50 г (почти 100%).

НАТРИЙ ФОСФОРНОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ОРТОФОСФАТ)

Natrium phosphoricum tribasicum — Sodium phosphate normal — Natriumphosphat dreibasisch, Natriumorthophosphat tertiär

$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ Мол. в. 380,13

Свойства

Бесцветные кристаллы, выветривающиеся в сухом воздухе. Пл. 1,62 г/см^3. При 73,4 °С реактив плавится в кристаллизационной воде; полное обезвоживание не достигается даже при 200 °С. Хорошо растворим в воде (9,9% безводной соли при 20 °С). В растворе соль почти полностью гидролизуется на Na_2HPO_4 и NaOH и имеет сильнощелочную реакцию.

Приготовление

Препарат можно получить, действуя на фосфорнокислый двузамещенный натрий гидроокисью натрия:

$$Na_2HPO_4 + NaOH = Na_3PO_4 + H_2O$$

В горячий раствор 90 г $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ (ч.) в 70 мл воды вносят 9,8 г NaOH (ч.). Раствор фильтруют, фильтрат упаривают до плотности 1,34 и охлаждают при перемешивании. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из воды.

Выход 60 г (63%) препарата реактивной чистоты.

НАТРИЙ ФОСФОРНОМОЛИБДЕНОВОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ МОЛИБДАТ-ФОСФАТ, РЕАКТИВ ЗОННЕНШТЕЙНА)

Natrium phosphomolybdaenicum — Sodium phosphomolybdate — Phosphomolybdänsaures Natrium

$Na_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] \cdot H_2O$ Мол. в. 1945,24

Свойства

Желтые кристаллы, очень хорошо растворимые в воде. Препарат следует хранить в плотно закрытой темной банке, оберегая от пыли и NH_3.

Приготовление

1. Препарат можно получить, переводя молибденовокислый аммоний в натриевую соль, которую затем обрабатывают раствором Na_2HPO_4 в присутствии соляной кислоты:

$$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 14NaOH = 7Na_2MoO_4 + 6NH_3\uparrow + 10H_2O$$

$$12Na_2MoO_4 + Na_2HPO_4 + 23HCl = Na_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 23NaCl + 10H_2O$$

В серебряной чашке растворяют (*под тягой*) 100 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot4H_2O$ в 300 мл воды при нагревании на водяной бане. Затем вносят 49 г NaOH и продолжают нагревать до исчезновения запаха NH_3, пополняя испаряющуюся воду. Раствор фильтруют и добавляют 16,9 г $Na_2HPO_4\cdot12H_2O$ и 104 мл HCl (пл.1,19). Раствор должен сразу же приобрести желтую окраску, если же окраска раствора зеленая, то вводят несколько капель 3%-ной H_2O_2. Затем раствор упаривают на водяной бане до появления кристаллической пленки и медленно охлаждают, не снимая с бани. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают 4 раза.

При первой перекристаллизации соль растворяют в 120—130 мл горячей воды, перемешивая стеклянной палочкой, упаривают до появления пленки, медленно охлаждают и кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера. Вторую и третью перекристаллизации проводят также, растворяя соль в 100 мл воды. При последней перекристаллизации соль растворяют в 60—80 мл горячей воды, дважды фильтруют через плотный фильтр и упаривают в вакууме. Выпавшие при охлаждении кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в эксикаторе над конц. H_2SO_4.

Маточные растворы от всех кристаллизаций объединяют, упаривают до появления кристаллической пленки и охлаждают. Соль 2—3 раза перекристаллизовывают обычно, как описано выше, и 1 раз с упариванием в вакууме.

Общий выход 60 г (70%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Раствор препарата, пригодный для химических анализов, можно приготовить следующим образом.

Растворяют 20 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot4H_2O$ в 20 мл горячей воды и прибавляют 85 мл HNO_3 (пл. 1,2). Полученный раствор нагревают на водяной бане и приливают раствор Na_2HPO_4 до прекращения выпадения осадка. Отстоявшуюся жидкость декантируют, осадок промывают горячей водой, отсасывают на воронке Бюхнера и растворяют при нагревании на водяной бане в возможно меньшем количестве 20%-ного раствора Na_2CO_3. Раствор упаривают досуха. Остаток прокаливают (*под тягой*) до полного удаления NH_3, смачивают несколькими каплями HNO_3 и снова прокаливают до сплавления. Полученную белую соль растворяют в 20 мл воды и добавляют немного HNO_3 (раствор при этом желтеет).

НАТРИЙ ФТОРИСТЫЙ (НАТРИЙ ФТОРИД)

Natrium fluoratum   Sodium fluoride   Natriumfluorid

NaF   Мол. в. 41,99

Свойства

Белые мелкие кристаллы тетрагональной системы, пл. 2,558 г/см³. Т. пл. 997, т. кип. 1705 °С. Реактив растворим в воде (4,0% при 21° С), реакция раствора щелочная.

Приготовление

Фтористый натрий можно получить при взаимодействии кислого фтористого аммония с гидроокисью натрия:

$$NH_4HF_2+2NaOH=2NaF+NH_3\uparrow+2H_2O$$

Раствор 400 г NaOH (техн.) в 500 мл воды выдерживают 10—12 дней (для осаждения карбонатов) и осторожно сливают с осадка. Готовят 1050 мл раствора, содержащего 135 г NH_4HF_2 (ч.), и раствор разливают на равные части в три банки. К первой части добавляют 170 мл приготовленного раствора NaOH, ко второй и третьей частям — по 70 мл раствора NaOH. После введения раствора NaOH реакционную смесь энергично перемешивают в течение нескольких минут.

После оседания NaF в первой банке жидкость переливают во вторую банку, а из нее после энергичного перемешивания и оседания NaF — в третью банку (такой порядок сливания реагентов удобен тем, что сокращается расход NaOH, который должен быть в большом избытке).

Кристаллический осадок NaF отсасывают на воронке Бюхнера и промывают водой для удаления SO_4^{2-}, Cl^- и избытка NaOH. Соль сушат при 35—40 °С и переносят в парафинированную банку.

Выход 90 г (63%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

НАТРИЙ ХЛОРИСТЫЙ (НАТРИЙ ХЛОРИД, ПОВАРЕННАЯ СОЛЬ)

Natrium chloratum   Sodium chloride   Natriumchlorid
Common salt   Kochsalz

NaCl   Мол. в. 58,44

Свойства

Белые кубические кристаллы или мелкокристаллический порошок. Пл. 2,165 г/см³. Т. пл. 800,3—801,3, т. кип. 1467 °С. Реактив хорошо растворим в воде (26,54% при 25 °С), нерастворим в этиловом спирте.

При кристаллизации из водных растворов, охлажденных до —10 °С, выпадают большие пластинчатые кристаллы гидрата $NaCl\cdot2H_2O$.

Очистка

Препарат реактивной чистоты получают очисткой технической поваренной соли.

1. Растворяют 1 кг поваренной соли в 3 л воды и после отстаивания жидкость декантируют. Раствор подкисляют соляной кислотой до слабокислой реакции на бромтимоловый синий, нагревают и приливают раствор 50 г $BaCl_2\cdot2H_2O$ в 200 мл воды для осаждения SO_4^{2-}. Смесь нагревают еще 20 мин и после отстаивания фильтруют. В горячий фильтрат добавляют раствор 0,75 г NaOH в 5 мл воды и раствор 20 г Na_2CO_3 в 100 мл воды. Смесь кипятят 30 мин и фильтруют. Фильтрат нейтрализуют по лакмусу соляной кислотой (х. ч.) и упаривают, вычерпывая NaCl фарфоровой ложкой по мере его выпадения. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством воды и сушат при 70—100 °С.

Выход 80%. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. или ч. д. а.

2. Через концентрированный, отфильтрованный раствор поваренной соли пропускают (*под тягой*) газообразный HCl. Конец газоподводящей трубки, погруженный в раствор, должен заканчиваться воронкой, чтобы выделяющаяся кристаллическая масса не закупорила трубку (NaCl очень мало растворим в соляной кислоте). По окончании насыщения соль отсасывают на воронке Бюхнера, промывают несколько раз соляной кислотой (ч., пл. 1,19), сушат при 105—110 °С, затем прокаливают в платиновой чашке при 500—600 °С до постоянной массы.

Приведенным методом можно полностью очистить NaCl от SO_4^{2-}, однако в препарате может остаться некоторое количество KCl и $MgCl_2$.

НАТРИЙ ХЛОРНОВАТИСТОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ГИПОХЛОРИТ)

Natrium hypochlorosum   Sodium hypochlorite   Natriumhypochlorit

NaClO   Мол. в. 74,44

Свойства

Безводный реактив не выделен. Раствор NaClO — бесцветная жидкость со щелочной реакцией. Реактив постепенно разлагается на NaCl, $NaClO_3$ и O_2, скорость разложения зависит от концентрации раствора и примеси свободной щелочи. На свету и при нагревании разложение протекает особенно быстро. Например, в растворе, содержащем 125 г/л активного хлора и 2,2% свободной щелочи, при 40—45 °С за 90 мин содержание активного хлора снижается на 2,4%, а при 70—75 °С — на 3,2% *. Очень сильный окислитель.

При упаривании раствора NaClO в вакууме можно выделить неустойчивый гидрат $NaClO \cdot 5H_2O$ с т. пл. 24—25 °С, который легко переходит в $NaClO \cdot H_2O$. Последний при нагревании до 70 °С разлагается со взрывом.

Приготовление

1. Раствор NaClO удобнее всего получать реакцией между продажной хлорной известью и углекислым натрием:

$$CaOCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3 \downarrow + NaClO + NaCl$$

Тщательно размешивают 100 г хлорной извести с содержанием активного хлора 35—36% с 170 мл воды в течение 15 мин и в смесь при непрерывном перемешивании вносят раствор 70 г Na_2CO_3 (техн.) в 170 мл воды. Масса сначала густеет, затем опять разжижается. Жидкость отсасывают от осадка $CaCO_3$ через полотняный фильтр.

Получается 320 мл раствора NaClO с содержанием активного хлора 71—100 г/л.

2. Раствор NaClO можно также получить, пропуская хлор через холодный раствор гидроокиси натрия:

$$2NaOH + Cl_2 = NaClO + NaCl + H_2O$$

Смешивают в большом высоком сосуде раствор 500 г NaOH в 500 мл воды с 2 кг толченого льда и при возможно сильном охлаждении сосуда охлаждающей смесью (температура должна быть ниже —10 °С) пропускают (*под тягой*) газообразный хлор, пока масса раствора не увеличится на 800 г.

Приготовленный таким путем раствор средней концентрации довольно долго сохраняется в темном и холодном месте без потери реакционной способности.

НАТРИЙ ХЛОРНОВАТОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ХЛОРАТ)

Natrium chloricum — Sodium chlorate — Natriumchlorat, Chlorsaures Natrium

$NaClO_3$ Мол. в. 106,44

Свойства

Бесцветные кристаллы кубической системы, пл. 2,490 г/см³ при 15 °С. Т. пл. 261 °С; при более высокой температуре реактив разлагается с выделением O_2. Хорошо растворим в воде (49,7% при 20 °С), очень мало растворим в этиловом спирте.

Приготовление

Хлорноватокислый натрий можно получить из бертолетовой соли по следующей реакции, проводимой в спиртовой среде:

$$2KClO_3 + Na_2SO_4 = K_2SO_4 \downarrow + 2NaClO_3$$

Растворяют 100 г $KClO_3$ и 60 г Na_2SO_4 при нагревании в 600 мл воды. Полученный раствор при охлаждении смешивают с 375 мл этилового спирта

* Гендриков Э. П., Мещерякова В. И. Изв. вузов. Химия и хим. техн. г. Иваново, 1969, т. 12, № 9, с. 1293.

и смесь оставляют на 2 суток. Затем жидкость декантируют, осадок K_2SO_4 промывают 30%-ным этиловым спиртом, соединяя промывную жидкость с основным раствором. Далее из раствора отгоняют спирт, остаток упаривают до появления кристаллической пленки и охлаждают. Для очистки соль перекристаллизовывают из воды.

НАТРИЙ ХЛОРНОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ПЕРХЛОРАТ)

Natrium perchloricum — Sodium perchlorate — Natriumperchlorat

$NaClO_4$ Мол. в. 122,44
$NaClO_4 \cdot H_2O$ Мол. в. 140,46

Свойства

Безводный реактив — бесцветные кристаллы в форме прямоугольных призм. На воздухе реактив постепенно поглощает влагу и образует моногидрат. Т. пл. 482 °С (с разл.).

Моногидрат $NaClO_4 \cdot H_2O$ — кристаллы в форме ромбических призм, пл. 2,02 г/см³. Над конц. H_2SO_4 или при нагревании до 50 °С теряет воду.

Реактив хорошо растворим в воде (65,63% безводной соли при 15 °С), этиловом спирте и диэтиловом эфире. Насыщенный водный раствор кипит при 143 °С.

Приготовление

1. $NaClO_4$ реактивной чистоты можно получить нейтрализацией хлорной кислоты углекислым натрием:

$$2HClO_4 + Na_2CO_3 = 2NaClO_4 + CO_2 \uparrow + H_2O$$

В горячий раствор 100 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ (ч. д. а.) в 300 мл воды постепенно приливают 194 мл 30%-ной $HClO_4$ (ч. д. а.) до очень слабокислой реакции на лакмус. Раствор оставляют на 1 ч, затем проверяют реакцию раствора, добавляя в случае необходимости немного Na_2CO_3 или $HClO_4$. Если образуется осадок (кристаллы $KClO_4$), раствор фильтруют и фильтрат выпаривают досуха на водяной бане. Затем чашку с солью переносят *под тягу* на песочную баню, нагретую до 100—150 °С, постепенно повышают температуру до 180—200 °С и выдерживают соль при этой температуре до тех пор, пока не прекратится выделение белого дыма $HClO_4$.

Остаток растворяют в минимальном количестве холодной воды, фильтруют, если требуется, и раствор упаривают на водяной бане до состояния кашицы. Кристаллы отсасывают на воронке с пористой стеклянной пластинкой (можно использовать и плотный бумажный фильтр) и сушат, постепенно повышая температуру до 220—230 °С.

Выход 65—68 г (~90%) безводного $NaClO_4$.

2. $NaClO_4$ можно получить электролитическим окислением хлорноватокислого натрия:

$$ClO_3^- + H_2O - 2e^- \longrightarrow ClO_4^- + 2H^+$$

Отфильтрованный раствор 200 г $NaClO_3$ в 400 мл воды подвергают электролизу при анодной плотности тока 0,7—0,8 А/см² с никелевыми катодами и платиновыми анодами. При площади анода в 25 см² электролиз ведут 3—4 ч. Температуру электролита поддерживают в пределах 10—15 °С.

Периодически проверяют содержание $NaClO_4$ в электролите следующим образом. Отбирают 1 мл электролита, прибавляют 25 мл 0,1 н. раствора $FeSO_4$ (титр устанавливают по $KMnO_4$) и кипятят в конической колбе в атмосфере CO_2. После охлаждения раствор разбавляют до 200 мл и избыток

$FeSO_4$ оттитровывают 0,1 н. раствором $KMnO_4$. Когда 92—96% $NaClO_3$ перейдет в $NaClO_4$ электролиз прекращают, полученный раствор выпаривают в фарфоровой чашке досуха и кристаллизуют, как указано в п. 1.

НАТРИЙ ЩАВЕЛЕВОКИСЛЫЙ (НАТРИЙ ОКСАЛАТ)

Natrium oxalicum   Sodium oxalate   Natriumoxalat

$Na_2C_2O_4$ Мол. в. 134,00

Свойства

Белый кристаллический порошок, пл. 2,34 г/см³. Мало растворим в воде (3,30% при 20 °С), нерастворим в этиловом спирте. При прокаливании реактив разлагается на Na_2CO_3 и СО.

Приготовление

Препарат можно получить нейтрализацией щавелевой кислоты гидроокисью натрия:

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

В нагретый до 70—80 °С раствор 125 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (ч.) в 80 мл воды приливают по каплям при перемешивании раствор 82 г NaOH (ч.) в 200 мл воды до сильнощелочной реакции на фенолфталеин. Не давая охладиться ниже 70—80 °С, раствор сливают с кристаллов $Na_2C_2O_4$ (иначе препарат будет давать муть при растворении в воде). Соль быстро отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 100 мл воды и проверяют pH (проба, растворенная в воде, не должна давать розовой окраски с фенолфталеином, в противном случае промывание повторяют). Затем соль промывают 20 мл чистого этилового спирта, сильно отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в серебряной чашке при 150—200 °С. Изредка перемешивая серебряным шпателем. Соль должна получиться сыпучей, как песок.

Выход 100 г (75%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации х. ч.

НИКЕЛЬ(II) АЗОТНОКИСЛЫЙ [НИКЕЛЬ(II) НИТРАТ]

Niccolum nitricum   Nickel nitrate   Nickelnitrat

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Мол. в. 290,81

Свойства

Изумрудно-зеленые кристаллы моноклинной системы, слегка выветривающиеся в сухом и быстро расплывающиеся во влажном воздухе. Пл. 2,05 г/см³. При 56,7 °С реактив плавится в кристаллизованной воде; при дальнейшем нагревании теряет три молекулы воды и HNO_3. При прокаливании распадается, оставляя Ni_2O_3. Растворим в воде и этиловом спирте.

Приготовление

1. Препарат можно получить растворением углекислого никеля в азотной кислоте:

$$NiCO_3 + 2HNO_3 = Ni(NO_3)_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Взбалтывают 46 г $NiCO_3$ (ч.) с 140 мл воды и в смесь постепенно приливают 84 мл HNO_3 (ч., пл. 1,40). Раствор упаривают до объема 140 мл и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и переносят в плотно закрывающуюся банку.

Выход 35—38 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву ч. Маточный раствор при выпаривании дает еще значительное количество препарата.

2. Препарат квалификации ч. д. а. «без кобальта» можно получить, исходя из $NiCl_2$ ч. д. а. «без кобальта» (приготовление см. в разд. «Никель хлористый»), по методике, основанной на следующих реакциях:

$$3NiCl_2 + 8HNO_3 = 3Ni(NO_3)_2 + 3Cl_2\uparrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$2Ni(NO_3)_2 = 2NiO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

$$NiO + 2HNO_3 = Ni(NO_3)_2 + H_2O$$

В чашку помещают 57,5 г безводного $NiCl_2$, 50 мл воды и 90 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,40). Смесь упаривают (*под тягой*) на водяной бане до состояния кашицы и далее прокаливают на песочной бане в никелевом или фарфоровом тигле при 500 °С.

Полученную NiO (около 33 г) проверяют на Cl^- (проба с $AgNO_3$). Если ионы Cl^- обнаружены, то окись никеля промывают горячей водой. Затем NiO растворяют в 58 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,40) при нагревании и фильтруют. Фильтрат упаривают до образования кристаллической пленки и охлаждают. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и переносят в банку с притертой пробкой.

Выход 100—120 г (78—93%).

3. Из чистого азотнокислого никеля можно получить препарат, соответствующий реактиву квалификации ч. д. а. «без кобальта».

Сначала готовят $Ni(OH)_3$. Для этого в раствор 12 г $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.) в 55 мл воды медленно (в 2—3 приема) приливают 105 мл раствора NaClO (с содержанием 60 г/л NaOH и 70 г/л активного хлора); выпавший осадок отфильтровывают и промывают горячей водой до удаления Cl^-. Полученную $Ni(OH)_3$ можно хранить под водой не более 2 суток.

Нагретый до 70—80 °С раствор 400 г $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.) в 800 мл воды механически перемешивают 2 ч с приготовленной гидроокисью $Ni(OH_3)$ для осаждения $Co(OH)_3$. Раствор фильтруют, промывая осадок водой. Фильтрат и промывные воды упаривают и кристаллизуют.

НИКЕЛЬ-АММОНИЙ СЕРНОКИСЛЫЙ (НИКЕЛЬ-АММОНИЙ СУЛЬФАТ)

Niccolum sulfuricum ammoniatum   Nickel ammonium sulphate   Nickelammoniumsulfat

$NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ Мол. в. 395,00

Свойства

Сине-зеленые кристаллы моноклинной системы, изоморфные с кристаллами соответствующих соединений Co и Mg. Пл. 1,923 г/см³. При нагревании реактив теряет воду без предварительного плавления. Растворим в воде (5,6% безводной соли при 20° С), почти нерастворим в холодном насыщенном растворе $(NH_4)_2SO_4$.

Приготовление

1. Препарат квалификации ч. д. а. «без кобальта» получают следующим образом.

Смесь 100—125 г $(NH_4)_2CO_3$, 60 г $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ и 10 г NH_4Cl (все соли реактивной чистоты) сильно взбалтывают в 300 мл теплой воды. После растворения большей части солей раствор охлаждают до комнатной температуры и насыщают CO_2. В полученный раствор вносят раствор 50 г $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.). Смесь постепенно нагревают до кипения, при этом образовавшийся вначале осадок почти полностью растворяется, в противном случае добавляют по каплям NH_4OH до почти полной прозрачности раствора. Кипятят 15—30 мин, в течение этого времени примесь Co^{2+} осаждается в виде $CoNH_4PO_4$, а Ni^{2+} остается еще в растворе *.

Раствор оставляют на 1 ч, затем фильтруют. В фильтрат приливают около 100 мл H_2SO_4 (пл. 1,40) и упаривают до объема 100—150 мл. Уже в горячем растворе частично выпадает $NiSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, при охлаждении препарат выпадает почти полностью. Маточный раствор (при неполном отделении Co^{2+} раствор имеет розовый оттенок) сливают, а кристаллы несколько раз промывают на фильтре водой. Влажную кристаллическую массу перекристаллизовывают. Для этого препарат растворяют в возможно минимальном количестве кипящей воды, добавляют 100 мл насыщенного раствора $(NH_4)_2SO_4$, подкисленного 10 мл разб. H_2SO_4 (при этом начинается выделение кристаллов), и после охлаждения фильтруют. Кристаллы многократно промывают холодной водой, затем этиловым спиртом.

Выход 48—50 г (~80%).

2. Если примесь Co^{2+} не мешает для дальнейших работ, то препарат можно получить, сливая горячие насыщенные отфильтрованные растворы 280 г $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ и 150 г $(NH_4)_2SO_4$, подкисленные H_2SO_4. Сразу выпадает мелкий кристаллический порошок двойной соли. По охлаждении препарат отсасывают на воронке Бюхнера и промывают холодной водой и этиловым спиртом.

Выход близок к 100%.

НИКЕЛЬ(III) ОКИСЬ (НИКЕЛЬ ОКИСЬ)

Niccolum oxydatum	Nickel oxide	Nickeloxid

Ni_2O_3 Мол. в. 165,42

Свойства

Блестящие черные комочки, легко растирающиеся в порошок. Пл. 4,83 г/см³. Реактив нерастворим в воде, растворяется в серной и азотной кислотах с выделением O_2 и в соляной кислоте с выделением Cl_2. Сильный окислитель.

Приготовление

Препарат можно получить окислением солей двухвалентного никеля хлорноватистокислым натрием:

$$2NiCl_2 + NaClO + 4NaOH = Ni_2O_3\downarrow + 5NaCl + 2H_2O$$

Растворяют 500 г NaOH (ч.) в 1 л воды и оставляют на 10—12 дней в склянке, закрытой резиновой пробкой, затем прозрачный раствор сливают и разбавляют водой до пл. 1,332 (30%-ный раствор).

В отфильтрованный раствор 330 г $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч. д. а. «без кобальта») приливают 200 мл приготовленного раствора NaOH и постепенно при перемешивании вносят 500—600 мл раствора NaClO (приготовление см. в разд. «Натрий хлорноватистокислый», п. 1). Смесь оставляют на ночь. На следующий день осадок отсасывают на воронке Бюхнера и промывают горячей водой до отрицательной реакции промывных вод на Cl^- (проба с раствором $AgNO_3$). Затем осадок отсасывают, сушат при 100 °С, снова промывают горячей водой (4—5 л) и окончательно сушат при 130 °С.

Выход 100 г (90%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

* Сложность процесса заключается в том, что при недостаточно долгом кипячении Co^{2+} осаждается не полностью, если же кипятить слишком долго, то частично выпадает и Ni^{2+}.

НИКЕЛЬ(II) СЕРНОКИСЛЫЙ [НИКЕЛЬ(II) СУЛЬФАТ]

Niccolum sulfuricum	Nickel sulphate	Nickelsulfat

$NiSO_4$ Мол. в. 154,78

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ Мол. в. 280,89

Свойства

Безводный реактив, получаемый при легком прокаливании $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, представляет собой светло-желтую массу, зеленеющую на воздухе вследствие поглощения воды. Пл. 3,68 г/см³. Реактив хорошо растворим в воде (25,5% при 15 °С), нерастворим в этиловом спирте и диэтиловом эфире.

Из водного раствора выкристаллизовываются в зависимости от условий различные гидраты:

$NiSO_4 \cdot 7H_2O$ — кристаллизуется между 15 и 20 °С; темно-изумрудные кристаллы ромбической системы, пл. 1,948 г/см³.

$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ — кристаллизуется между 30 и 40 °С, сине-зеленые кристаллы тетрагональной системы, пл. 2,07 г/см³.

Приготовление

1. Препарат квалификации ч. д. а. «без кобальта» можно получить, исходя из безводного $NiCl_2$, ч. д. а. «без кобальта» (приготовление см. в разд. «Никель хлористый»), по реакции:

$$NiCl_2 + H_2SO_4 = NiSO_4 + 2HCl\uparrow$$

В раствор 35 г $NiCl_2$ в 80 мл воды приливают (*под тягой*) 18 мл H_2SO_4 (ч. д. а., пл. 1,84); реакция протекает с сильным разогреванием и выделением большого количества хлористого водорода. По окончании реакции раствор выпаривают досуха. Остаток прокаливают на песочной бане, затем добавляют 150—200 мл воды, кипятят до полного растворения и фильтруют. Фильтрат упаривают при 70—75 °С до появления кристаллической пленки и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при комнатной температуре между листами фильтровальной бумаги.

Выход (при использовании маточных растворов) 70 г (80%).

2. Препарат такой же реактивной чистоты можно приготовить из чистого $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ по методике, аналогичной для получения $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ [см. разд. «Никель(III) азотнокислый»; приготовление п. 3].

НИКЕЛЬ(II) УГЛЕКИСЛЫЙ ОСНОВНОЙ [НИКЕЛЬ(II) КАРБОНАТ]

Niccolum carbonicum basicum	Nickel carbonate basic	Nickelkarbonat basisch

$NiCO_3 \cdot nNi(OH)_2$

Свойства

Светло-зеленый порошок. Хорошо растворим в разбавленных кислотах, почти нерастворим в воде (ПР ~$1{,}4 \cdot 10^{-7}$ при 25 °С).

Приготовление

Препарат квалификации ч. д. а. «без кобальта» можно получить, исходя из хлористого никеля такой же квалификации.

В кипящий раствор 100 г Na_2CO_3 (ч. д. а.) в 400 мл воды приливают нагретый до кипения раствор 100 г $NiCl_2$; реакция раствора должна оставаться щелочной. Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают горячей водой до удаления Cl^- и сушат при температуре не выше 40 °С. Сухой продукт снова промывают горячей водой до полного удаления Cl^- (проба с $AgNO_3$) и сушат при 25—30 °С.

Выход 90 г.

НИКЕЛЬ ХЛОРИСТЫЙ [НИКЕЛЬ ДВУХЛОРИСТЫЙ, НИКЕЛЬ(II) ХЛОРИД]

Niccolum chloratum | Nickel chloride | Nickelchlorür Nickelchlorid

$NiCl_2$ Мол. в. 129,62
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ Мол. в. 237,72

Свойства

Безводный реактив — желтый порошок или желто-коричневые блестящие кристаллы (листочки). Гигроскопичен, во влажном воздухе расплывается и зеленеет вследствие образования кристаллогидратов. Пл. 3,55 г/см³. Т. возг. 973—987 °С. Хорошо растворим в воде (39% при 20 °С), этиловом спирте, гликоле.

Кристаллогидрат $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ — травянисто-зеленые кристаллы моноклинной системы, выветривающиеся в сухом и расплывающиеся во влажном воздухе. Растворим в воде и этиловом спирте.

Приготовление

1. Безводный и водный препарат квалификации ч. д. а. «без кобальта», служащий исходным сырьем для приготовления других солей никеля, можно получить по методике, основанной на переводе $NiSO_4$ в малорастворимый аммиакат хлористого никеля (примесь Co^{2+} при этом остается в растворе), который при прокаливании переходит в $NiCl_2$:

$$NiSO_4 + 6NH_4OH = [Ni(NH_3)_6]SO_4 + 6H_2O$$

$$[Ni(NH_3)_6]SO_4 + 2NH_4Cl = [Ni(NH_3)_6]Cl_2 + (NH_4)_2SO_4$$

$$[Ni(NH_3)_6]Cl_2 = NiCl_2 + 6NH_3 \uparrow$$

В 200 мл NH_4OH (пл. 0,91) вносят 100 г $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (техн.). Смесь взбалтывают и оставляют на ночь (для окисления примеси Fe^{2+}). Затем жидкость фильтруют, при этом на поверхности фильтрата не должна образовываться бурая пленка (в противном случае смесь выдерживают еще сутки), и добавляют 50 г NH_4Cl (ч.). Выпавшие кристаллы соли отсасывают на воронке Бюхнера, промывают раствором 20 г NH_4Cl (ч. д. а.) в 100 мл NH_4OH (пл. 0,91), сушат и прокаливают (*под тягой*) в никелевой чашке при 450 °С, часто перемешивая. Получают 35 г безводного $NiCl_2$.

Кристаллогидрат $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ готовят следующим образом. Полученный $NiCl_2$ растворяют в 90 мл воды и фильтруют. Фильтрат подкисляют 2 мл 10%-ной соляной кислотой (ч. д. а.), нагревают до кипения, добавляют по каплям 1—2 мл 3%-ного раствора $BaCl_2$ для осаждения SO_4^{2-} и фильтруют. Фильтрат упаривают при 75—80 °С до образования кристаллической пленки. Выпавшие при охлаждении кристаллы (около 30 г) отсасывают на воронке Бюхнера и переносят в банку с притертой пробкой.

Упариванием маточного раствора можно получить еще около 20 г препарата. Общий выход 50—53 г (59—63%).

2. Безводный $NiCl_2$ можно также получить *, нагревая гидрат $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ 6 ч. при 175 °С, 6 ч при 250 °С и 8 ч при 500 °С. Полученный продукт частично гидролизован, но достаточно хорошо обезвожен (содержание $H_2O < 0,2\%$).

3. Несложный метод получения препарата «без кобальта» основан на осаждении хлористого никеля из водно-ацетонового раствора хлористым водородом **.

---

* Nehme M., Teichner S. J. Bull. Soc. chim France, v. 1960, № 2, p. 389; см. также РЖХ, 1960, № 21, с. 84156.

** Clabfaugh W., Donovan J. W., Gilchrist R. J. Res. Bur. of Stand., 1954, v. 52, № 2, p. 73; см. также РЖХ, 1955, № 9, с. 16127.

К почти насыщенному раствору $NiCl_2$ добавляют 4 объема ацетона, смесь нагревают до температуры около 50 °С и пропускают (*под тягой*) в нижний (водный) слой сильную струю газообразного хлористого водорода до выпадения кристаллического осадка и исчезновения границы между слоями. Раствор декантируют, кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают ацетоном.

Выход ~80%. После 4-кратной обработки таким методом $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, содержащего 0,17% Co, был получен препарат, в котором Co не обнаруживался ни химическим, ни спектральным методами; содержание Al, Cu и Fe значительно понизилось.

ОЗОН

— | Ozone | Ozon

O_3 Мол. в. 48,00

Свойства

Слабо-голубой (по некоторым данным — бесцветный) газ с характерным запахом (при больших концентрациях напоминает запах хлора); запах ощутим даже при разбавлении 1 : 100 000. Т. пл. —197,2 ± 0,2 °С (приводимая обычно т. пл. —251 °С ошибочна, так как при ее определении не учитывалась большая способность озона к переохлаждению), т. кип. —111,9 °С. Жидкий озон — темно-фиолетовая жидкость, пл. 1,71 г/см³ при —183 °С; твердый озон имеет черный цвет с фиолетовым отблеском.

В воде растворим лучше кислорода (1 объем воды растворяет при 0 °С и 760 мм рт. ст. 0,49 объемов озона). Воздух, растворенный в воде, в 20 раз богаче озоном, чем атмосферный; растворимость озона в воде зависит от парциального давления озона в воздухе. Хорошо растворяется в ледяной CH_3COOH и CCl_4, образуя темно-синие растворы.

Концентрированный озон при быстром нагревании взрывается с большой силой, жидкий и твердый озон взрываются при ударе. В больших концентрациях озон вызывает головную боль.

Приготовление*

Методы получения озона основаны на переходе кислорода в озон под действием тихого электрического разряда:

$$3O_2 \rightleftarrows 2O_3$$

Работу следует проводить под тягой и соблюдать меры предосторожности при обращении с током высокого напряжения.

Необходимо помнить, что озон в течение нескольких минут разрушает резину, поэтому стеклянные трубки озонаторов, через которые проходит газ, следует соединять встык или спаивать.

1. Для устройства озонатора можно использовать холодильник Либиха из молибденового стекла длиной 600 мм с припаянной боковой трубкой (рис. 43). В форштос холодильника вставляют латунную проволоку *6*, укрепляя ее в резиновых пробках *1*. Проволоку соединяют с одной клеммой трансформатора *5* напряжением 10—15 тыс. В (от неоновой лампы). Другую клемму трансформатора присоединяют к алюминиевой фольге *4*, служащей наружной обкладкой холодильника. Рекомендуется обкладку заземлять с помощью провода *3*. Форштос холодильника заполняют 5%-ной H_2SO_4. Озонирование проводят при напряжении 5—15 тыс. В и питании трансформатора током 5—7 А. Кислород со скоростью 50—100 мл/мин вводят в

---

* О получении высокопроцентного озона см. Раппопорт Ф. М., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения чистых газов. М., Госхимиздат, 1963, 419 с. См. с. 112.

озонатор через трубку *2*; озонированный газ отводится через трубку *7*. В выходящем газе содержится 3—5 объемн. % O_3. Можно монтировать серию озонаторов такого типа, соединяя их последовательно с помощью изолированных проводов.

2. Для получения озонированного воздуха предложен * маленький стационарный озонатор (рис. 44).

Озонаторная трубка состоит из трех концентрических трубок *1*, *2*, *3* из молибденового стекла, впаянных одна в другую. Средняя трубка *2* (ширина 2 мм, длина 500 мл) является камерой озонирования. Внутренний *4* и наружный *5* электроды выполнены из молибденовой проволоки. Для охлаждения озонатора во внутреннюю *3* и внешнюю *1* трубки подается водопроводная вода. Температура в разрядном пространстве не должна превышать 25 °С, в противном случае выход озона резко снижается. Электропитание озонатора осуществляется однофазным переменным током напряжением 220 В и частотой 50 Гц. Ток подается на первичную обмотку повышающего трансформатора типа ТГ-23 через ползунковый реостат, амперметр и вольтметр. С вторичной обмотки трансформатора ток высокого напряжения подается на электроды озонаторной трубки.

Воздух (или кислород), поступающий в озонатор, проходит сначала через измеритель объема (газовый счетчик, реометр) и две соединенные последовательно сушильные колонки с силикагелем.

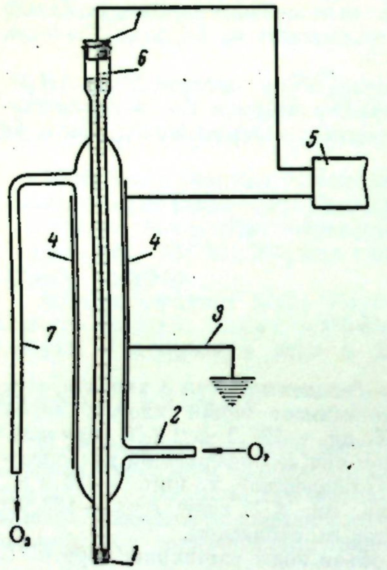


Рис. 43. Озонатор, изготовленный из холодильника:

1 — резиновые пробки; *2* — трубка для подачи O_2; *3* — провод для заземления; *4* — алюминиевая фольга; *5* — трансформатор; *6* — латунная проволока; *7* — газоотводная трубка.

Концентрация озона в выходящем воздухе зависит от объема пропущенного через озонатор воздуха, напряжения и частоты электрического тока.

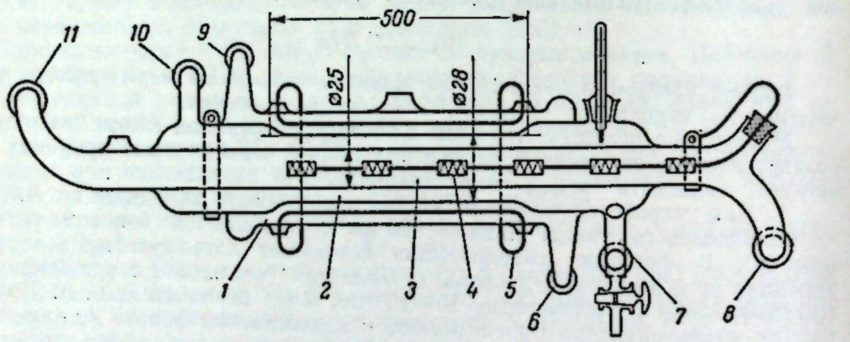


Рис. 44. Схема озонатора:

1, *2*, *3* — концентрические трубки; *4*, *5* — внутренний и наружный электроды; *6*, *8* — патрубки для слива воды; *7* — патрубок с краном для подачи воздуха (или кислорода); *9*, *11* — патрубки для подачи охлаждающей воды; *10* — патрубок для выхода озонированного воздуха.

* Купперберг Л. С., Болотный В. В. Зав. лаб., 1958, т. 24, № 9, с. 1145.

Так, при скорости 150 л/ч и напряжении 7000 В концентрация озона составляет около 1 объемн. %. Уменьшая подаваемый объем воздуха, можно значительно повысить концентрацию озона.

ОЛОВО

Stannum Tin Zinn

Sn Ат. в. 118,69

Свойства

Блестящий серебристо-белый очень мягкий и тягучий металл (кристаллизуется в тетрагональной системе). Пл. 7,28 г/см³. Т. пл. 231,91, т. кип., 2720 °С. Выше 160 °С становится хрупким вследствие перехода в другую модификацию (ромбическое олово). Ниже +13,2 °С устойчива другая модификация — серое олово, пл. 5,75 г/см³; поэтому, находясь долгое время на холоду, олово превращается в рыхлый серый порошок («оловянная чума»), состоящий из кристаллов кубической системы.

При обычной температуре олово почти не изменяется под действием кислорода воздуха и очень разбавленных кислот. Очень крепкая HNO_3 не действует на олово, кислота пл. 1,40 окисляет его в β-оловянную кислоту, разб. HNO_3 растворяет олово с образованием $Sn(NO_3)_2$. Крепкая H_2SO_4 дает $SnSO_4$, а сама частично восстанавливается до SO_2. Легче всего олово растворяется при кипячении в конц. HCl с образованием $SnCl_2$; присутствие платины способствует растворению. В растворах щелочей олово растворяется (при кипячении), образуя соли оловянной кислоты — станнаты $Me^{I}_2[Sn(OH)_6]$.

Приготовление

Для получения металла высокой частоты применяется электрохимический метод.

1. Электролизу подвергают раствор $SnSO_4$. Для приготовления электролита раствор 240 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (х. ч.) выдерживают с 120 г мелко истолченного металлического олова * до обесцвечивания жидкости и фильтруют. Очень хорошие результаты получаются при следующем составе ванны: 50 г $SnSO_4$, 50 г Na_2SO_4, 10 г *м*-крезола, 10 г столярного клея, 30—50 г H_2SO_4 (пл. 1,84) и 1 л воды. В качестве электродов применяют оловянные пластины.

Электролиз проводят при следующих условиях: напряжение тока 0,6—0,8 В при расстоянии между электродами в 5 см; плотность тока 1,5—2,5 А/см²; температура электролита 18—20 °С. Во время электролиза необходимо энергично перемешивать электролит, лучше всего с помощью механической мешалки. По окончании электролиза (20—35 ч) слой выделившегося олова отделяют от катода, тщательно промывают водой и сушат при 50—60 °С.

Получаемый металл содержит лишь тысячные доли процента As и Sb; содержание Sn составляет 99,995% **.

2. В качестве электролита можно использовать 30%-ный раствор $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (ч. д. а.). Электролиз проводят, применяя графитовые электроды размером 8 × 2 см, при силе тока 2 А (что соответствует плотности тока 0,12 А/см²) и напряжении 5 В при расстоянии между электродами 8 см. Температуру электролита следует поддерживать около 30 °С.

Осаждающееся на катоде порошкообразное (губчатое) олово периодически по мере накопления извлекают фарфоровым шпателем или стеклянной

* Для приготовления порошка олова можно металл расплавить в железной ступке и после охлаждения до 200 °С быстро измельчить пестиком.

** Есть указания, что вакуумной перегонкой олова можно получить металл чистоты 99,999%, а зонной плавкой — чистоты 99,9999%. См. РЖХ, 1965, № 18, В14.

...ной. За 1 ч получается около 3 г Sn. После осаждения 80% олова, находящегося в растворе, электролиз прекращают. Полученный металл тщательно промывают водой и сплавляют в фарфоровом тигле.

Содержание посторонних металлов в препарате составляет всего 0,005%.

ОЛОВО(II) ОКИСЬ (ОЛОВО ЗАКИСЬ)

Stannum oxydulatum	Stannous oxide	Zinnoxydul Stannooxid

SnO Мол. в. 134,69

Свойства

Черный порошок, пл. 6,446 г/см³. Нерастворим в воде и растворах щелочей, растворяется в кислотах с образованием солей двухвалентного олова. При нагревании на воздухе сгорает, образуя SnO_2.

Приготовление

Препарат можно получить при взаимодействии солей Sn^{2+} и углекислого натрия:

$$SnCl_2 + Na_2CO_3 = SnO + 2NaCl + CO_2\uparrow$$

Смесь 60 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ и 74,1 г $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ плавят в фарфоровом тигле. После охлаждения плав отмывают водой от NaCl (проба с $AgNO_3$), отсасывают на воронке Бюхнера и промывают этиловым спиртом и диэтиловым эфиром.

ОЛОВО(IV) ОКИСЬ (ОЛОВО ДВУОКИСЬ, ОЛОВЯННЫЙ АНГИДРИД)

Stannum oxydatum Acidum stannicum anhydricum	Stannic oxide Stannic acid anhydride	Zinnsäureanhydrid Stannioxid

SnO_2 Мол. в. 150,69

Свойства

Белый порошок, пл. 6,95 г/см³. Т. пл. 1127 °C (с разл.). Нерастворим *в воде, кислотах и растворах* щелочей; при сплавлении со щелочами образует *соли оловянной кислоты* (станнаты).

Приготовление

1. *Прокаливают* оловянную кислоту (приготовление см. в разд. «Кислота *оловянная»*) *при* 500—600 °C.

2. SnO_2 *можно* получить прокаливанием на воздухе закиси олова:

$$SnCl_2 + 2NH_4OH = Sn(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$$

$$Sn(OH)_2 = SnO + H_2O\uparrow$$

$$2SnO + O_2 = 2SnO_2$$

Растворяют 100 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в смеси 80 мл воды и 15 мл HCl (пл. 1,19) *и фильтруют. К фильтрату* прибавляют небольшими порциями NH_4OH (пл. 0,91) *до слабощелочной* реакции на лакмус (около 75 мл). Выпавший осадок $Sn(OH)_2$ *отсасывают на* воронке Бюхнера, промывают 3 раза водой (*порциями по 50 мл*), переносят в фарфоровую чашку и сушат 5 ч при 50—60 °C, *помешивая периодически*. Затем сухую массу прокаливают в муфельной печи *5—6 ч при* 800—900 °C.

Выход 62—65 г (~98%).

ОЛОВО(IV) СЕРНИСТОЕ [ОЛОВО(IV) СУЛЬФИД]

Stannum bisulfuratum	Tin disulphide	Stannisulfid Zinnsulfid

SnS_2 Мол. в. 182,82

Свойства

Кристаллическое SnS_2 — блестящие прозрачные желтые кристаллы в виде чешуек или пластинок, мягкие и жирные на ощупь, как графит. Пл. 4,5 г/см³. При нагревании соль становится темно-красной, иногда почти черной, при охлаждении принимает первоначальный желтый цвет. При очень сильном нагревании SnS_2 распадается на SnS и S.

Аморфное SnS_2 — желтая масса. Препарат практически нерастворим в воде ($1{,}36 \cdot 10^{-6}$% при 18 °C) и в разбавленных кислотах. Растворяется в NH_4OH с образованием красного раствора и в растворе Na_2CO_3, хорошо растворяется в растворе NaOH и многосернистом аммонии $(NH_4)_2S_n$.

Приготовление

1. Кристаллический препарат получается при нагревании амальгамы олова с серой и хлористым аммонием:

$$SnHg_n + (n+2)S = SnS_2 + nHgS\uparrow$$

В фарфоровой чашке расплавляют (*под тягой*) 12 вес. ч. олова и в жидкое олово при энергичном перемешивании вносят 6 вес. ч. ртути. Полученную амальгаму после охлаждения смешивают с 7 вес. ч. серного цвета и 6 вес. ч. NH_4Cl и смесь нагревают (*под тягой*) несколько часов, не доводя до каления, а затем, когда прекратится выделение паров, повышают температуру до темно-красного каления. Сначала улетучивается NH_4Cl, затем возгоняется HgS и некоторое количество примеси $SnCl_2$, а SnS_2 остается в тигле. Верхний слой полученного таким образом препарата состоит из прозрачных золотистых нежных пластинчатых кристаллов SnS_2.

Выход 8 вес. ч. (40%).

2. Аморфный SnS_2 можно получить при взаимодействии хлорного олова с сероводородом:

$$SnCl_4 + 2H_2S = SnS_2\downarrow + 4HCl$$

Через слабоподкисленный раствор $SnCl_4$ пропускают (*под тягой*) H_2S. Выпавший осадок промывают водой, затем этиловым спиртом и диэтиловым эфиром и быстро сушат в вакууме (при длительной сушке на воздухе выделяется H_2S и препарат при этом темнеет).

ОЛОВО(II) СЕРНОКИСЛОЕ [ОЛОВО(II) СУЛЬФАТ]

Stannum sulfuricum oxydulatum	Stannous sulphate	Stannosulfat Zinnoxydulsulfat

$SnSO_4$ Мол. в. 214,75

Свойства

Мелкие бесцветные иглы или листочки с перламутровым блеском. При нагревании выше 360° C реактив разлагается, выделяя SO_3. Хорошо растворим в воде (16,0% при 20 °C); из водного раствора постепенно выделяется осадок основной соли.

Приготовление

1. В 120 г гранулированного олова приливают 65 мл воды и 65 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) и смесь кипятят несколько часов до прекращения растворения металла *. Раствор сливают, а оставшуюся массу нагревают с 250 мл воды для извлечения $SnSO_4$. Обе порции раствора фильтруют, фильтраты сливают вместе и упаривают в вакууме до образования густой массы. После охлаждения соль отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 2 раза этиловым спиртом (по 20—25 мл) и сушат.

Выход 130 г (60%).

2. Хороший метод получения раствора $SnSO_4$ указан в разд. «Олово», Приготовление, п. 1.

ОЛОВО(IV) СЕРНОКИСЛОЕ [ОЛОВО(IV) СУЛЬФАТ]

Stannum sulfuricum oxydatum | Stannic sulphate | Zinnsulfat, Stannisulfat

$Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ Мол. в. 346,84

Свойства

Белые мелкие гигроскопичные кристаллы гексагональной системы. Соль растворима в подкисленной воде.

Приготовление

Препарат готовят взаимодействием хлорного олова и серной кислоты:

$$SnCl_4 + 2H_2SO_4 = Sn(SO_4)_2 + 4HCl\uparrow$$

В 260 г $SnCl_4$ приливают (*под тягой*) небольшими порциями 315 мл H_2SO_4 (пл. 1,40). Смесь упаривают до вязкости густого сиропа, который намазывают на стеклянные или фарфоровые пластинки и сушат в вакууме (лучше всего в вакуум-сушильном шкафу). Затвердевшую массу измельчают.

Выход 350 г (100%).

ОЛОВО ХЛОРИСТОЕ [ОЛОВО ДВУХЛОРИСТОЕ, ОЛОВО(II) ХЛОРИД, «ОЛОВЯННАЯ СОЛЬ»]

Stannum chloratum | Stannous chloride | Zinnchlorür, Stannochlorid

$SnCl_2$ Мол. в. 189,60

$SnCl_2 \cdot 2H_2O$ Мол. в. 225,63

Свойства

Безводный реактив — бесцветная полупрозрачная кристаллическая (ромбической системы) масса, довольно устойчивая на воздухе. Пл. 3,95 г/см³. Т. пл. 247, т. кип. 623 °С. Реактив растворим в воде, этиловом спирте, диэтиловом эфире, ацетоне, пиридине и уксусноэтиловом эфире.

Гидрат $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ — бесцветные кристаллы в виде пластинок или игл, игольчатые кристаллы достигают иногда в длину 150 мм при толщине 20—30 мм. Пл. 2,710 г/см³. Очень хорошо растворим в воде, растворим в этиловом спирте. При 37,7 °С реактив плавится в кристаллизационной воде, при более сильном нагревании обезвоживается.

Приготовление

Безводный препарат удобно получать из кристаллогидрата.

1. В фарфоровой чашке нагревают (*под тягой*) 200 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (ч. д. а.); соль плавится около 40 °С. Часто перемешивая жидкость, температуру

* Растворение олова в серной кислоте длится несколько десятков часов.

постепенно повышают до 120—125 °С, при этом жидкость густеет, превращается в тестообразную массу и затем в комочки, которые следует периодически измельчать. Далее температуру повышают до 130 °С и соль нагревают при этой температуре до получения совершенно сухого продукта. Затем соль измельчают пестиком и сушат в термошкафу при 130—135 °С до постоянной массы (около 2 ч). Высушенную соль охлаждают в эксикаторе и переносят в банку с притертой пробкой.

Выход 165 г (~100%). Полученный препарат (обычно имеет сероватую окраску) содержит ~99,6% $SnCl_2$ и по чистоте соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

Совершенно белый препарат можно получить, выдерживая $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в течение 10 дней в вакууме над конц. H_2SO_4 при комнатной температуре.

2. Получить $SnCl_2$ можно также, обезвоживая кристаллогидрат $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ с помощью уксусного ангидрида *:

$$SnCl_2 \cdot 2H_2O + 2(CH_3CO)_2O = SnCl_2 + 4CH_3COOH$$

В стакан емкостью 600 мл с 204 г уксусного ангидрида при непрерывном перемешивании вносят (*под тягой*) 226 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$. Реакция протекает с выделением большого количества тепла и уксусный ангидрид начинает кипеть. Смесь выдерживают 1,5 ч, затем выпавшие тонкие белые кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 2 раза (по 50 мл) абсолютным диэтиловым эфиром и сушат в вакуум-эксикаторе.

Выход 100%.

3. Кристаллогидрат можно выделить при взаимодействии олова с соляной кислотой:

$$Sn + 2HCl = SnCl_2 + H_2\uparrow$$

В платиновую чашку помещают 70 г гранулированного олова, приливают 180 мл HCl (ч., пл. 1,14) и кипятят до полного растворения металла **. Раствор фильтруют и фильтрат упаривают (лучше в вакууме) до тех пор, пока проба жидкости не будет при охлаждении кристаллизоваться. Затем раствор охлаждают льдом, смесь переносят на воронку, дают стечь и кристаллы помещают в банку с притертой пробкой. Маточный раствор при упаривании и кристаллизации дает еще одну фракцию довольно чистой соли.

Выход 110—120 г (83—90%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

ОЛОВО ХЛОРНОЕ [ОЛОВО ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОЕ, ОЛОВО(IV) ХЛОРИД]

Stannum tetrachloratum | Stannic chloride, Tin tetrachloride | Zinnchlorid, Stannichlorid

$SnCl_4$ Мол. в. 260,50

$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ Мол. в. 350,68

Свойства

Безводный реактив — бесцветная легкоподвижная жидкость, сильно дымящая на воздухе. Пл. 2,232 г/см³. Т. пл. —33, т. кип. 113,7 °С. При действии влажного воздуха или стехиометрического количества воды образует

* Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г. Брауэра. Пер. с нем., М., Издатинлит, 1956, 895 с. См. с. 347.

** В присутствии платины растворение Sn идет значительно быстрее вследствие образования гальванической пары Sn—Pt. Если платиновой чашки достаточной емкости нет, то олово можно растворять в фарфоровой чашке, опустив в нее какой-либо платиновый предмет, например тигель.

кристаллы гидрата $SnCl_4 \cdot 5H_2O$; в большем количестве воды растворяется. С этиловым спиртом реагирует с образованием диэтилового эфира и хлорокиси олова. С диэтиловым эфиром дает эфираты, например $SnCl_4 \cdot 2(C_2H_5)_2O$. Смешивается с бромом и сероуглеродом.

Гидрат $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ — белые полупрозрачные кристаллы моноклинной системы, расплывающиеся на воздухе. Т. пл. около 60 °С. В вакууме теряет три молекулы кристаллизационной воды. Очень хорошо растворим в воде.

Приготовление

1. Удобный способ получения безводного $SnCl_4$ основан на прямом синтезе:

$$Sn + 2Cl_2 = SnCl_4$$

Большую пробирку (длина 20—25 см, диаметр 3—4 см) заполняют на $^3/_4$ гранулированным оловом. Пробирку закрывают пробкой с двумя отверстиями: в одно вставляют газоподводящую трубку, а другое — форштосс

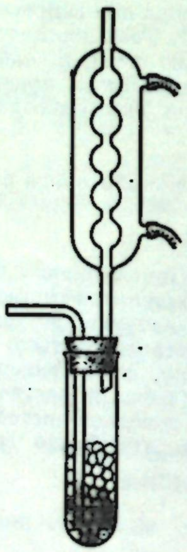


Рис. 45. Прибор для получения хлорного олова.

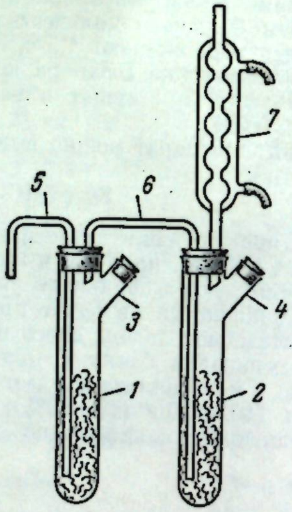


Рис. 46. «Сдвоенный» прибор для получения хлорного олова:

1, 2 — пробирки; *3, 4* — тубусы; *5* — хлорподводящая трубка; *6* — соединительная трубка; *7* — шариковый холодильник.

обратного холодильника (рис. 45). В пробирку наливают несколько миллилитров готового $SnCl_4$* и пропускают (*под тягой*) сухой хлор с такой скоростью, чтобы газ успевал прореагировать с оловом. Реакция протекает бурно, иногда с появлением пламени. Когда на дне пробирки соберется значительный слой $SnCl_4$, газоподводящую трубку несколько поднимают, но конец ее должен быть погружен в жидкость. По окончании реакции $SnCl_4$ сливают в склянку, вносят несколько гранул Sn для связывания свободного хлора и выдерживают 1 ч в закрытой склянке. Затем жидкость перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 112—114 °С (приемник для предохранения от влаги воздуха снабжают хлоркальциевой трубкой). Если исходное олово содержало Fe, то перегонку $SnCl_4$ не следует доводить до конца (во

* Можно не вносить $SnCl_4$, но в этом случае хлор начинают пропускать с малой скоростью. Когда на дне пробирки соберется несколько миллилитров $SnCl_4$, скорость хлорирования можно увеличить.

избежание перехода примеси $FeCl_3$). Полученный препарат переливают в склянку со стеклянной или корковой (*но не резиновой!*) пробкой.

Для приготовления большого количества $SnCl_4$ (до 3 кг в день) рекомендуется прибор, изображенный на рис. 46. Две пробирки *1* и *2* (длина 20—25 см, диаметр 4 см) с тубусами *3* и *4* соединяют трубкой *6*. К пробирке *2* присоединяют обратный холодильник *7*. Пробирки заполняют на $^3/_4$ гранулированным оловом и по трубке *5* пропускают ток сухого хлора, сначала медленно, во избежание сильного разогревания, затем, когда трубка *5* окажется погруженной в $SnCl_4$, быстрее.

Когда пробирка *1* почти заполнится $SnCl_4$ (пробирка *2* к этому времени наполнится приблизительно до половины) ток хлора прекращают, под трубку *5* подставляют сухую склянку и через верхнее отверстие холодильника *7* с помощью резиновой груши в прибор подают струю воздуха. При этом $SnCl_4$ почти полностью переливается в подставленную склянку. Затем пробирки снова заполняют через тубусы оловом и продолжают хлорирование. Для очистки препарат перегоняют, добавив немного листового олова для связывания растворенного хлора. Собирают фракцию, кипящую при 112—114 °С.

Выход 90—95%.

2. Безводный препарат можно получить также хлорированием безводного $SnCl_2$:

$$SnCl_2 + Cl_2 = SnCl_4$$

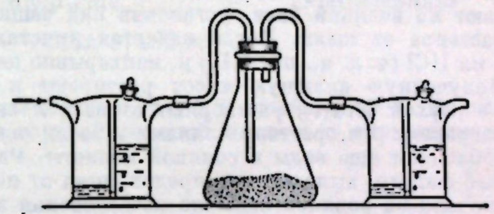


Рис. 47. Прибор для получения хлорного олова из $SnCl_2$.

В коническую колбу (рис. 47) помещают 200 г безводного $SnCl_2$ и пропускают (*под тягой*) струю хлора со скоростью 60—70 пузырьков в минуту. Хлор предварительно пропускают через склянку Тищенко с конц. H_2SO_4. Избыток хлора поглощается в другой склянке Тищенко с раствором NaOH. Реакция протекает с сильным разогреванием реакционной смеси (до 70—80 °С) и вскоре кристаллическая масса $SnCl_2$ превращается в жидкость ($SnCl_4$). Конец реакции определяется по постепенному снижению температуры. Полученную жидкость переливают в колбу для перегонки, добавляют немного листового олова для связывания растворенного хлора и медленно перегоняют, собирая фракцию, кипящую при 112—114 °С.

Выход 250 г (90%).

3. Кристаллогидрат $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ можно приготовить следующим образом.

В 33 мл воды вносят постепенно небольшими порциями 100 г безводного $SnCl_4$ (приготовление см. в п. 1 и 2); растворение сопровождается сильным разогреванием. Полученную прозрачную жидкость охлаждают при перемешивании, при этом она полностью закристаллизовывается.

Выход 100—103 г (~85%).

ПАЛЛАДИЙ ХЛОРИСТЫЙ [ПАЛЛАДИЙ ДВУХЛОРИСТЫЙ, ПАЛЛАДИЙ(II) ХЛОРИД]

Palladium chloratum | Palladium chloride | Palladiumchlorid

$PdCl_2$ Мол. в. 177,31

$PdCl_2 \cdot 2H_2O$ Мол. в. 213,34

Свойства

Безводный реактив — красно-бурые кристаллы ромбической системы. Очень хорошо растворим в воде. Водный раствор $PdCl_2$ поглощает значительные количества CO, CH_4, C_2H_4, H_2S, O_2 и других газов. Восстановителями (HCOOH, CH_3OH и др.) $PdCl_2$ легко восстанавливается до металла.

Гидрат $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ — красно-бурые призматические кристаллы, легко теряющие воду.

Приготовление

Хлористый палладий можно получить растворением палладия в смеси азотной и соляной кислот:

$$Pd+HNO_3+3HCl=PdCl_2+NOCl+2H_2O$$

2,5 г металлического палладия выдерживают 1 ч в 15—20 мл HCl (пл. 1,19). Затем металл переносят в колбу, приливают 13 мл HCl (ч. д.а., пл.1,19) и 4,5 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,34), закрывают колбу стеклом и оставляют на несколько часов. Далее смесь перемешивают и нагревают на водяной бане до прекращения растворения металла. Раствор сливают в чашку и выпаривают на водяной бане, установив над чашкой воронку для предохранения раствора от пыли. Когда начнется кристаллизация, в раствор добавляют 5 мл HCl (ч. д. а., пл. 1,19) и, непрерывно перемешивая, выпаривают досуха. Полученную влажную массу растирают и сушат на водяной бане.

Сухой остаток растворяют в смеси 2 мл HCl (пл. 1,19) и 18 мл воды, нагревают 1 ч, раствор сливают и, если остаток растворился неполностью, добавляют еще воды и соляной кислоты. Раствор фильтруют через беззольный фильтр, выпаривают, предохраняя от пыли, как указано выше, и сушат сначала на водяной бане (до исчезновения запаха HCl), затем в сушильном шкафу при 100—120 °С, изредка растирая.

Выход 4 г (100%). $PdCl_2$ рекомендуется хранить в запаянных стеклянных ампулах.

ПЛАТИНА

Platinum	Platinum	Platin

Pt Ат. в. 195,09

Свойства

Чистая платина — серовато-белый блестящий очень тягучий металл, по мягкости напоминающий медь. Кристаллизуется в кубической системе. Пл. 21,45 г/см³. Т. пл. 1772, т. кип. 3800 °С. Очень устойчив по отношению к большинству химических реагентов, растворяется только в царской водке.

Губчатая платина — серая губчатая масса с сильно развитой поверхностью. Применяется в качестве катализатора.

Платиновая чернь — черный порошок. При 0 °С адсорбирует в больших количествах водород.

Приготовление губчатой платины

Губчатая платина получается при слабом прокаливании (600 °С) хлороплатината аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$ в платиновой чашке.

Извлечение платины из лабораторных остатков

1. Металл в виде платиновой черни можно выделить, обрабатывая раствор, содержащий соли $H_2[PtCl_6]$, муравьиной кислотой и углекислым натрием:

$$H_2[PtCl_6]+2HCOOH+3Na_2CO_3=Pt\downarrow+6NaCl+5CO_2\uparrow+3H_2O$$

В регенерируемый раствор добавляют HCOOH, смесь нагревают до кипения и, непрерывно перемешивая, постепенно приливают раствор Na_2CO_3. Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой, подкисленной HCl, и сушат.

2. Для выделения платины из остатков после определения K^+ в виде $K_2[PtCl_6]$ можно применить следующий метод.

Из спиртовых промывных вод осаждают $H_2[PtCl_6]$ в виде $(NH_4)_2[PtCl_6]$, добавляя в избытке NH_4Cl. Осадки $K_2[PtCl_6]$ и $(NH_4)_2[PtCl_6]$ помещают в большую банку, содержащую 2 л дистиллированной воды и 25 мл 85%-ной муравьиной кислоты. Банку неплотно закрывают и оставляют на 3—5 дней при комнатной температуре. Выделяющийся осадок металлической Pt отсасывают на воронке Бюхнера, промывают горячей водой до удаления Cl^- (проба с $AgNO_3$) и сушат.

ПЛАТИНА ХЛОРИСТАЯ [ПЛАТИНА ДВУХЛОРИСТАЯ, ПЛАТИНА(II) ХЛОРИД]

Platinum chloratum	Platinum dichloride	Platinchlorür Platinochlorid

$PtCl_2$ Мол. в. 266,00

Свойства

Коричневый или серо-зеленый порошок, пл. 5,87 г/см³ при 11 °С. Нерастворим в воде, растворяется в горячей соляной кислоте с образованием кислоты $H_2[PtCl_4]$.

Приготовление

Фарфоровую лодочку с губчатой платиной помещают в стеклянную трубку, трубку устанавливают в трубчатую электрическую печь, нагревают до 240—250 °С и через трубку пропускают (*под тягой*) сухой хлор. Когда содержимое лодочки превратится в коричневую или серо-зеленую массу, ток хлора прекращают, оставшийся газ вытесняют сухим азотом и трубку медленно охлаждают.

Выход 100%.

ПЛАТИНА ХЛОРНАЯ [ПЛАТИНА ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТАЯ, ПЛАТИНА(IV) ХЛОРИД]

Platinum tetrachloratum	Platinic chloride	Platinchlorid

$PtCl_4$ Мол. в. 336,90

$PtCl_4 \cdot 5H_2O$ Мол. в. 426,98

Свойства

Безводный реактив — красно-бурый порошок, гидрат — красно-бурые кристаллы моноклинной системы. Реактив растворим в воде, этиловом спирте и ацетоне. Водный раствор содержит кислоту $H_2[PtCl_4(OH)_2]$.

Приготовление

Хлорную платину проще всего получать, прокаливая платинохлористоводородную кислоту в атмосфере хлора:

$$H_2[PtCl_6]=PtCl_4+2HCl\uparrow$$

Работу следует проводить под тягой.

В фарфоровую лодочку вносят 1—3 г $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$, ее помещают в стеклянную трубку и устанавливают в трубчатую электрическую печь. Содержимое лодочки нагревают в токе хлора 1—1,5 ч сначала при 220—

215 °C, затем при 205—200 °C. После этого печь выключают, и когда температура понизится до 150 °C, лодочку быстро извлекают. Продукт еще горячим растирают в агатовой ступке, снова переносят в фарфоровую лодочку и нагревают еще 30 мин в токе хлора при 275 °C. После охлаждения печи до 150 °C препарат быстро переносят в банку с хорошо притертой пробкой.

Получается безводная $PtCl_4$; Выход 100%. Кристаллизацией из воды можно получить пятиводный гидрат.

РТУТЬ

Hydrargyrum Mercury Quecksilber

Hg Ат. в. 200,59

Свойства

Белый с синеватым оттенком жидкий металл, пл. 13,546 г/см³. Т. пл. —38,87, т. кип. 356,58 ± 0,02 °C. При застывании становится кристаллическим (октаэдры, срастающиеся в иглы) и ковким, как свинец. На воздухе при комнатной температуре ртуть не окисляется; окисление происходит только при длительном нагревании около температуры кипения. Совершенно чистая ртуть при выливании образует круглые блестящие легкоподвижные капли; нечистая ртуть покрывается матовой пленкой и при выливании оставляет длинные белые полосы.

Ртуть и ее растворимые соли *очень ядовиты*. Ртуть следует хранить в закрытой склянке или под слоем воды.

Очистка

Работу следует проводить под тягой.

1. Ртуть хорошо очищается фильтрованием через замшу. Для этого можно использовать приспособление (рис. 48), состоящее из узкой железной трубки, оканчивающейся цилиндрическим расширением с винтовой нарезкой и навинчивающейся муфтой с отверстием посередине. В расширение вкладывают несколько кружков замши и зажимают их муфтой. Ртуть, наливаемая в трубку, продавливается через замшу и стекает мелкими каплями.

2. Для очистки значительного количества ртути можно рекомендовать следующий быстрый и довольно простой метод.

Высокую (около 1 м) и широкую стеклянную трубку с капиллярным изгибом на конце (рис. 49) наполняют 0,5%-ной HNO_3. В трубку вставляют воронку с бумажным фильтром. Другую воронку с бумажным фильтром укрепляют на штативе над трубкой, как показано на рисунке. Оба фильтра имеют отверстия (верхний фильтр прокалывают обычной, а нижний — самой тонкой иглой; верхний фильтр задерживает наиболее крупные механические примеси).

В верхнюю воронку наливают очищаемую ртуть. Пройдя через два фильтра, ртуть в виде мельчайших капель попадает в трубку, где очищается от примесей. Внизу трубки собирается чистая ртуть. По окончании операции ртуть переливают в фарфоровую чашку и промывают декантацией водой до полного удаления HNO_3. Остающиеся на поверхности ртути капли воды собирают при помощи полосок фильтровальной бумаги. Затем ртуть еще раз фильтруют через проколотый иглой сухой фильтр.

3. Очень загрязненную ртуть (отходы) можно очистить электролизом со ртутными электродами.

В толстостенный кристаллизатор диаметром 20—25 см (рис. 50) загружают 3—4 кг очищаемой ртути. Стеклянной трубкой *1* с впаянной платиновой проволочкой очищаемая ртуть соединяется с положительным полюсом источника постоянного тока. Катодом служит ртуть в стеклянном стаканчике *4*; при помощи платиновой проволочки, впаянной в трубку *3*, ртуть соеди-

няется с отрицательным полюсом источника тока. В кристаллизатор наливают электролит — 5%-ную HNO_3 (ч. или техн.), приводят в действие механи-

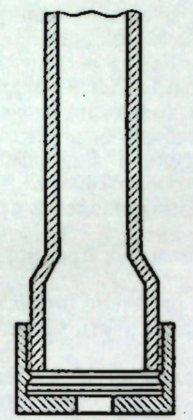


Рис. 48. Приспособление для фильтрования ртути через замшу.

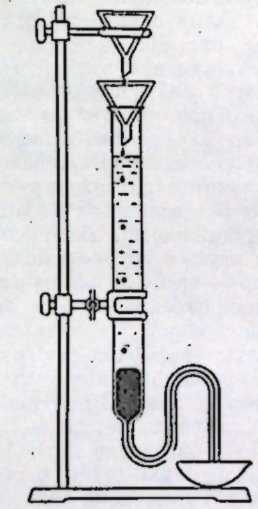


Рис. 49. Прибор для очистки ртути.

ческую мешалку *2*, включают ток и ведут электролиз при напряжении 5—6 В и силе тока 5—8 А. Примеси металлов переходят из очищаемой ртути в раствор и частично выделяются на катоде. Через 5—10 мин примеси, переходящие в раствор, окрашивают электролит в темный, почти черный цвет. Не прерывая электролиза, электролит сливают сифоном, заливают в кристаллизатор свежую 5%-ную HNO_3 и продол-

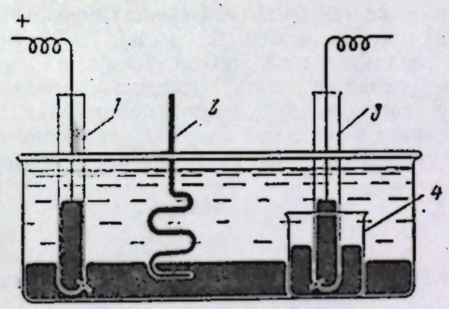


Рис. 50. Электролизер для очистки ртути:

1 — анод; *2* — мешалка; *3* — катод; *4* — стакан.

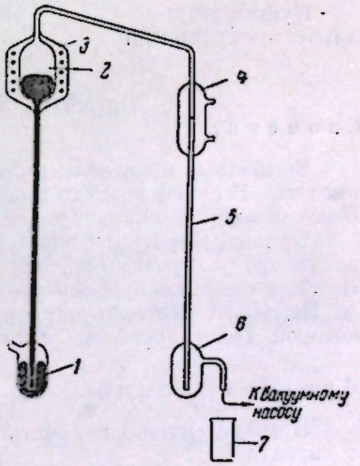


Рис. 51. Схема прибора для перегонки ртути:

1 — сосуд для очищаемой ртути; *2* — цилиндрическое расширение на трубке; *3* — электронагревательная обмотка; *4* — холодильник; *5* — трубка; *6* — приемник; *7* — стаканчик для чистой ртути.

жают электролиз. Электролит приходится менять 3—8 раз (в зависимости от степени загрязнения ртути), до тех пор пока он не перестанет окрашиваться. По окончании электролиза кислоту сливают, ртуть тщательно промывают водой и сушат фильтровальной бумагой.

4. Окончательная очистка ртути достигается только перегонкой в вакууме *. Схема одного из рекомендуемых для этой цели приборов изображена на рис. 51.

Ртуть заливают в сосуд *1* и добавляют по мере перегонки. Прибор подсоединяют к вакуумному насосу. При создании в приборе вакуума ртуть из сосуда *1* поднимается на высоту около 760 мм в цилиндрическое расширение *2*, окруженное электрической обмоткой *3* и покрытое снаружи асбестовой теплоизоляцией. Включают электрообогрев и при 250 °С ртуть в расширении *2* закипает. Пары ртути конденсируются в холодильнике *4* и стекают по трубке *5* в приемник *6*. Когда в приемнике наберется достаточное количество ртути, насос выключают и постепенно впускают в приемник воздух, при этом ртуть в трубке *5* поднимается на высоту около 760 мм. Дальнейшая перегонка не требует работы насоса. Ртуть, накапливающаяся в приемнике *6*, постепенно переливается в стаканчик *7*.

Прибор может работать длительное время почти без присмотра, необходимо только периодически подливать ртуть в сосуд *1*.

Сильно загрязненную ртуть следует предварительно очистить, лучше всего электролизом. В противном случае перегнанная ртуть может содержать примесь летучих металлов (Zn, Cd).

5. Простой способ грубой очистки ртути заключается в следующем **. Загрязненную ртуть растирают в ступке с двумя объемами сахарной пудры до тех пор, пока сахар перестанет окрашиваться в серый цвет. Затем ртуть промывают горячей водой и сушат при 100—110 °С.

РТУТЬ(I) АЗОТНОКИСЛАЯ [РТУТЬ(I) НИТРАТ]

Hydrargyrum nitricum oxydulatum	Mercurous nitrate	Mercuronitrat Quecksilbernitrat (oxidul)

$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ Мол. в. 561,22

Свойства

Бесцветные кристаллы моноклинной системы со слабым запахом азотной кислоты. В сухом воздухе выветриваются. Пл. 4,79 г/см³. Т. пл. 70 °С, при более высокой температуре реактив разлагается на HgO и NO_2.

В воде $Hg_2(NO_3)_2$ переходит в основную соль (выпадает желтый осадок); для предупреждения этого раствор следует подкислить HNO_3. При длительном соприкосновении раствора с воздухом $Hg_2(NO_3)_2$ окисляется до $Hg(NO_3)_2$, поэтому раствор рекомендуется хранить в склянке, на дно которой налито немного ртути.

Приготовление

Препарат можно получить действием азотной кислоты на ртуть, взятую в избытке:

$$6Hg + 8HNO_3 = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Работу следует проводить под тягой.

В широкий кристаллизатор наливают 150 г металлической ртути и 150 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,185) и смесь оставляют на несколько дней при температуре не выше 10—15 °С, изредка перемешивая, чтобы удалить с поверхности ртути слой кристаллов. Затем смесь переносят в фарфоровую чашку и нагревают на водяной бане до полного растворения кристаллов. Раствор сливают с ртути, фильтруют и фильтрат медленно охлаждают до 0 °С. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством 2%-ной азотной кислоты.

Маточный раствор вместе с промывными водами и оставшейся ртутью упаривают на водяной бане до 1/3 объема, фильтруют и проводят кристаллизацию, как указано выше. Обе фракции кристаллов сушат 3 ч на пергаментной бумаге и еще слегка влажными переносят в темную банку с притертой пробкой.

Выход 150 г (70%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

* Описание установки для перегонки ртути производительностью 60 кг/ч см. сб. «Жидкие металлы». М., Госатомиздат, 1963, с. 286—291.

** РЖХ, 1955, № 5, 7742.

РТУТЬ(II) АЗОТНОКИСЛАЯ [РТУТЬ(II) НИТРАТ]

Hydrargyrum nitricum oxydatum	Mercuric nitrate	Mercurinitrat Quecksilbernitrat (oxid)

$Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O$ Мол. в. 333,61

Свойства

Бесцветные кристаллы, пл. 4,39 г/см³. Соль очень хорошо растворяется в воде, гидролизуясь при этом. Т. пл. безводного препарата 79 °С. Соль *ядовита*.

Приготовление

Препарат можно получить, растворяя металлическую ртуть в избытке азотной кислоты:

$$Hg + 4HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

В нагретую до 50—60 °С смесь 100 мл HNO_3 (ч., пл. 1,40) и 60 мл воды вносят (*под тягой*) порциями 100 г металлической ртути, содержащей не более 0,025% нелетучего остатка. Смесь перемешивают и при нагревании добавляют через 20—30 мин по 10 мл HNO_3 (1 : 1) до полного окисления Hg_2^{2+} (в пробе раствора не должна появляться муть при добавлении соляной кислоты).

Раствор упаривают на водяной бане при 70—80 °С до образования небольшой кристаллической пленки и в горячей раствор приливают 7 мл HNO_3 (1 : 1), при этом кристаллы должны раствориться (в противном случае жидкость подогревают). Раствор оставляют для кристаллизации на ночь при температуре $-5 \div -10$ °С.

Важно соблюдать указанные условия упаривания и кристаллизации, только в этом случае получаются хорошо образованные кристаллы, легко отделяемые от раствора. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 20 мл HNO_3 (1 : 1) и переносят в банку с притертой пробкой. Маточный раствор при упаривании и кристаллизации дает еще значительное количество препарата.

Выход 150—155 г (90—93%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

РТУТЬ БРОМИСТАЯ [РТУТЬ ОДНОБРОМИСТАЯ, РТУТЬ(I) БРОМИД]

Hydrargyrum bromatum — Mercurous bromide — Mercurobromid Quecksilberbromür

Hg_2Br_2 Мол. в. 561,00

Свойства

Мелкие белые кристаллы тетрагональной системы, чувствительные к свету. Пл. 7,307 г/см³. При 400 °C реактив возгоняется. В воде почти нерастворим ($1{,}6\cdot10^{-7}$ % при 25 °C, ПР = $5{,}8\cdot10^{-23}$).

Приготовление

Работу следует проводить в затемненном помещении.

В раствор 125 г $Hg_2(NO_3)_2\cdot2H_2O$ (ч. д. а.) в смеси 1100 мл воды и 15 мл HNO_3 (х. ч., пл. 1,40) приливают раствор 75 г KBr в 150 мл воды и смесь оставляют на сутки. На следующий день тяжелый белый осадок Hg_2Br_2 промывают декантацией водой, затем отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 80 °C.

Выход 105—110 г (~80%).

РТУТЬ БРОМНАЯ [РТУТЬ ДВУБРОМИСТАЯ, РТУТЬ(II) БРОМИД]

Hydrargyrum bibromatum — Mercuric bromide — Mercuribromid Quecksilberbromid

$HgBr_2$ Мол. в. 360,41

Свойства

Сублимированный препарат — красивые белые игольчатые кристаллы ромбической системы, пл. 6,09 г/см³; из водных растворов реактив кристаллизуется в виде листочков. Т. пл. около 236, т. кип. 320—322 °C. Мало растворим в воде (0,6% при 25 °C), хорошо растворим в этиловом спирте (23,1% при 25 °C) и диэтиловом эфире.

Препарат, загрязненный следами Hg_2Br_2 или органическими веществами, темнеет на свету; хранить его следует в темной плотно закупоренной банке.

Бромная ртуть *ядовита*.

Приготовление

1. Препарат можно получить по методике, основанной на следующих реакциях:

$$HgO + 2HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + H_2O$$

$$Hg(NO_3)_2 + 2NaBr = HgBr_2\downarrow + 2NaNO_3$$

В раствор 50 мл HNO_3 (пл. 1,40) в 400 мл воды вносят постепенно 120 г желтой HgO. После отстаивания смесь отфильтровывают и в растворе проверяют присутствие Hg_2^{2+} (если в пробе раствора при добавлении соляной кислоты появляется муть, то в реакционный раствор добавляют несколько капель брома).

В полученный раствор приливают раствор 125—130 г $NaBr\cdot2H_2O$ в 180—200 мл воды. При полном осаждении $HgBr_2$ пробы раствора не должны давать осадка с NaBr и с $Hg(NO_3)_2$. После отстаивания смеси осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 2—3 раза водой (по 200 мл) до полного удаления NO_3^- (проба с дифениламином) и сушат на пергаментной бумаге при 60—70 °C.

Выход 140 г (70%).

2. $HgBr_2$ можно получить прямым синтезом:

$$Hg + Br_2 = HgBr_2$$

Работу следует проводить под тягой.

В смесь 100 г металлической ртути в 50 мл воды постепенно приливают по каплям бром до исчезновения капель ртути. Выделившиеся кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера (*при искусственном освещении*), затем растворяют в 500 мл этилового спирта при кипячении (*огнеопасно!*) и фильтруют. Выпавшие при охлаждении кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в темном месте при 80—90 °C.

Выход 155—157 г (85—87%).

Для очистки полученный препарат рекомендуется подвергнуть возгонке в фарфоровой чашке, нагреваемой на песочной бане; чашку сверху покрывают большой воронкой.

РТУТЬ ИОДИСТАЯ [РТУТЬ ОДНОИОДИСТАЯ, РТУТЬ(I) ИОДИД]

Hydrargyrum jodatum — Mercurous iodide Green iodide of mercury — Mercurojodid Quecksilberjodür

Hg_2I_2 Мол. в. 654,99

Свойства

Желтый порошок, пл. 7,70 г/см³. Нерастворим в этиловом спирте и диэтиловом эфире, почти нерастворим в воде (ПР = $4{,}5\cdot10^{-29}$ при 25 °C). При нагревании до 70 °C порошок окрашивается в красный цвет, при дальнейшем нагревании принимает темно-фиолетовую окраску. Плавится (290 °C) в черную жидкость, при осторожном охлаждении которой получаются желтые прозрачные кристаллы Hg_2I_2. Под действием света реактив распадается на HgI_2 и Hg.

Приготовление

Работу следует проводить в затемненном помещении.

Растворяют 80 г $Hg_2(NO_3)_2\cdot2H_2O$ (ч. д. а.) в смеси 750 мл воды и 8 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,40) при температуре не выше 50—55 °C. Раствор фильтруют и приливают к нему при перемешивании раствор 48 г KI в 3,4 л воды. Выпавший осадок промывают декантацией холодной водой до удаления NO_3^- (проба с дифениламином), затем отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 3 раза этиловым спиртом (по 10—30 мл). Препарат сушат в вакууме в темном месте при комнатной температуре.

Выход 80—82 г (85—87%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

РТУТЬ ИОДНАЯ [РТУТЬ ДВУИОДИСТАЯ, РТУТЬ(II) ИОДИД]

Hydrargyrum bijodatum — Mercuric iodide Red iodide of mercury — Mercurijodid Quecksilberjodid

HgI_2 Мол. в. 454,40

Свойства

Красная модификация HgI_2 представляет собой тонкокристаллический (тетрагональной системы) порошок, пл. 6,283 г/см³. Т. пл. 259, т. кип. 354 °C. Почти нерастворим в воде (0,006% при 25 °C; ПР = $3{,}2\cdot10^{-29}$), растворим в этиловом спирте (2% при 20 °С), в метиловом спирте (4% при 20 °С), диэтиловом эфире, хлороформе, глицерине, ацетоне, сероуглероде.

Желтая модификация HgI_2 — кристаллы ромбической системы, пл. 6,271 г/см³. Препарат неустойчив, через несколько часов (быстрее — в тонкоистертом состоянии) переходит в стабильную красную форму.

Иодная ртуть *ядовита*.

Приготовление

1. Красная модификация препарата получается при взаимодействии хлорной ртути с иодистым калием:

$$HgCl_2 + 2KI = HgI_2\downarrow + 2KCl$$

Растворяют при нагревании 60 г $HgCl_2$ (ч. д. а.) (*осторожно! Яд!*) в 1,25 л воды, фильтруют, в холодный раствор приливают при перемешивании раствор 74 г KI (ч. д. а.) в 250 мл воды и смесь оставляют на ночь. На следующий день выпавший осадок промывают водой сначала декантацией, затем на воронке Бюхнера до удаления Cl^- (в пробе раствора при добавлении $AgNO_3$ может появляться лишь слабая муть). Препарат сушат при 70—80 °С.

Выход 93 г (почти 100%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Для получения препарата желтой модификации растворяют красную HgI_2 в этиловом спирте и полученный бесцветный раствор выливают в холодную воду; образующаяся сначала светло-желтая эмульсия постепенно выделяет пластинчатые желтые кристаллы. Препарат отфильтровывают, промывают водой и этиловым спиртом и сушат между листами фильтровальной бумаги.

РТУТЬ(I) ОКИСЬ (РТУТЬ ЗАКИСЬ)

Hydrargyrum oxydulatum	Mercurous oxide	Mercurooxid Quecksilberoxidul

Hg_2O Мол. в. 417,18

Свойства

Коричнево-черный порошок, пл. 9,8 г/см³. Нерастворим в воде. Реактив неустойчив и разлагается при хранении на HgO и металлическую ртуть, разложение идет быстрее на свету или при нагревании. Частично разлагается уже в процессе получения Hg_2O.

Приготовление

Препарат получают осаждением щелочью из растворов солей Hg_2^{2+}:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2KOH = Hg_2O\downarrow + 2KNO_3 + H_2O$$

В фарфоровой ступке тонко измельчают 10 г $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ч. д. а.) и смешивают с 1,6 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,15). Смесь выливают постепенно при перемешивании в 95 мл воды. Полученный раствор вливают в раствор 4 г KOH (ч. д. а.) в 50 мл этилового спирта. Образовавшуюся коричневатую массу отсасывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают водой и спиртом, затем сушат в темном месте при комнатной температуре.

Выход 7,2 г (96%).

РТУТЬ(II) ОКИСЬ (РТУТЬ ОКИСЬ)

Hydrargyrum oxydatum	Mercuric oxide	Mercurioxid Quecksilberoxid

HgO Мол. в. 216,59

Свойства

Ярко-красный или желтый порошок, темнеющий на свету. Красная модификация имеет микрокристаллическое строение (кристаллы ромбической системы). Пл. 11,14 г/см³. При осторожном нагревании чернеет, при охлаждении принимает первоначальную окраску. Выше 400 °С реактив разлагается на Hg и O_2. Почти нерастворим в воде (при 25 °С растворимость красной модификации составляет 0,0049%, желтой — 0,0051%) и этиловом спирте, растворяется в азотной и соляной кислотах. Препарат рекомендуется хранить в плотно закупоренной банке.

Окись ртути *ядовита*.

Приготовление

1. Красную окись ртути можно получить, нагревая смесь азотнокислой ртути и металлической ртути:

$$Hg(NO_3)_2 + Hg = 2HgO + 2NO_2\uparrow$$

Работу следует проводить под тягой.

В ступке растирают 100 г $Hg(NO_3)_2 \cdot 0,5H_2O$ (ч. д. а.) с 50 г металлической ртути (ч.), смесь переносят в фарфоровую чашку (диаметром 15 см) и нагревают на песочной бане до 300 °С. Окраска смеси меняется по мере удаления окислов азота от желтой в коричневую и далее в темно-лиловую, по охлаждении масса становится светло-оранжевой. Препарат еще раз прокаливают 20 мин при 350 °С (*не выше!*).

Полученный препарат обычно соответствует реактиву ч. д. а.

2. Желтая окись ртути получается осаждением щелочами из растворов солей Hg^{2+}:

$$HgCl_2 + 2NaOH = HgO\downarrow + 2NaCl + H_2O$$

Работу следует проводить при искусственном освещении.

В раствор 100 г $HgCl_2$ (ч. д. а.) (*осторожно! Яд!*) в 1,6 л воды приливают при перемешивании отфильтрованный раствор 50 г NaOH (ч.) в 300 мл воды. Смесь тщательно перемешивают и после отстаивания в течение 15—20 мин жидкость сливают, а осадок промывают декантацией водой (порциями по 750 мл) до отрицательной реакции промывных вод на Cl^- (проба с $AgNO_3$), затем отсасывают на воронке Бюхнера. Массу сушат на пергаментной бумаге при 45—50 °С, растирая стеклянной пробкой, и переносят в темную банку.

Выход 76 г (96%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

РТУТЬ(II) СЕРНИСТАЯ [РТУТЬ(II) СУЛЬФИД, КИНОВАРЬ]

Hydrargyrum sulfuratum	Mercuric sulfide, Cinnabar	Mercuricsulfid Quecksilbersulfid Zinnober

HgS Мол. в. 232,65

Свойства

Красный кристаллический (гексагональной системы) порошок. На свету HgS темнеет вследствие выделения тонкораздробленной ртути. При нагревании порошок становится сначала коричневым, затем черным; при охлаждении принимает первоначальный красный цвет. Пл. 8,10 г/см³. Т. возг. около 580, т. пл. 1450 °С (под давлением). Нерастворим в воде и этиловом спирте.

Полученная осаждением из растворов HgS выделяется всегда в виде черной модификации, пл. 7,73 г/см³. В зависимости от кристаллической структуры $ПР_{HgS}$ колеблется в пределах от $1,6 \cdot 10^{-52}$ (для черной HgS) до $4 \cdot 10^{-53}$ (для красной HgS) при 18 °С.

Приготовление

Красную сернистую ртуть можно получить при взаимодействии уксуснокислой ртути с сероводородом в присутствии роданистого аммония:

$$Hg(CH_3COO)_2 + H_2S = HgS\downarrow + 2CH_3COOH$$

Растворяют 35 г $Hg(CH_3COO)_2$ и 25 г NH_4NCS в 100 мл горячей CH_3COOH (ледяная). В горячий раствор пропускают H_2S до полного осаждения HgS, после чего медленно выпаривают досуха (*под сильной тягой, выделяется крайне ядовитый* HCN!). В процессе испарения уксусной кислоты черная HgS превращается в красную модификацию. В конце выпаривания смесь необходимо непрерывно перемешивать, иначе может получиться препарат коричневого цвета.

Остаток после выпаривания смешивают с 200 мл воды, отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат между листами фильтровальной бумаги при комнатной температуре.

Если вместо $Hg(CH_3COO)_2$ взять $HgCl_2$, то требуется большее количество уксусной кислоты и цвет препарата будет менее ярок.

РТУТЬ(I) СЕРНОКИСЛАЯ [РТУТЬ(I) СУЛЬФАТ]

Hydrargyrum sulfuricum oxydulatum — Mercurous sulphate — Mercurosulfat

Hg_2SO_4 Мол. в. 497,25

Свойства

Белая кристаллическая мука или мелкие бесцветные призматические кристаллы моноклинной системы. На свету быстро принимает серую окраску. Пл. 7,56 г/см³. Реактив мало растворим в воде (0,04% при 25 °С), хорошо растворим в горячей конц. H_2SO_4. Плавится при температуре красного каления.

Приготовление

1. Препарат реактивной чистоты можно получить растворением ртути в концентрированной серной кислоте:

$$2Hg + 2H_2SO_4 = Hg_2SO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Нагревают (*под тягой*) 1 вес. ч. ртути с 0,5—1 вес. ч. H_2SO_4 (пл. 1,84), пока приблизительно половина ртути не перейдет в твердую соль. Неиспользованную ртуть сливают. Соль промывают небольшим количеством холодной воды и сушат.

2. Hg_2SO_4 можно получить, осаждая ее серной кислотой из раствора соли Hg_2^{2+}:

$$Hg_2(NO_3)_2 + H_2SO_4 = Hg_2SO_4\downarrow + 2HNO_3$$

В раствор $Hg_2(NO_3)_2$ [приготовление см. в разд. «Ртуть(I) азотнокислая»] прибавляют разб. H_2SO_4 до полного осаждения Hg_2SO_4. Осадок промывают небольшим количеством воды и сушат.

РТУТЬ(II) СЕРНОКИСЛАЯ [РТУТЬ(II) СУЛЬФАТ]

Hydrargyrum sulfuricum oxydatum — Mercuric sulphate — Mercurisulfat

$HgSO_4$ Мол. в. 296,65

Свойства

Белая кристаллическая масса, пл. 6,47 г/см³. При нагревании реактив сначала желтеет (без разл.), затем становится коричневым, при охлаждении окраска исчезает. При более сильном нагревании разлагается.

С небольшим количеством воды образует белые кристаллы гидрата $HgSO_4 \cdot H_2O$. Большим количеством воды $HgSO_4$ разлагается (особенно при нагревании), образуя желтую основную соль $HgSO_4 \cdot 2HgO$ и свободную H_2SO_4.

Соль *ядовита*.

Приготовление

Препарат реактивной чистоты можно получить растворением окиси ртути в разбавленной серной кислоте:

$$HgO + H_2SO_4 = HgSO_4 + H_2O$$

В раствор 16 мл H_2SO_4 (х. ч., пл. 1,84) в 145 мл воды вносят при перемешивании 30 г желтой HgO (ч. д. а.). После растворения добавляют 1 г активного угля, перемешивают и фильтруют. Фильтрат упаривают, периодически вычерпывая кристаллы $HgSO_4$ фарфоровым шпателем. Соль отсасывают на воронке Бюхнера, сушат при 300—400 °С до состояния полной сыпучести и переносят в темную склянку.

Выход 34 г (83%).

РТУТЬ(II) УКСУСНОКИСЛАЯ [РТУТЬ(II) АЦЕТАТ]

Hydrargyrum aceticum oxydatum — Mercuric acetate — Mercuriacetat

$Hg(CH_3COO)_2$ Мол. в. 318,68

Свойства

Белые пластинчатые кристаллы, пл. 3,270 г/см³. Реактив хорошо растворим в воде (20% при 10 °С) и этиловом спирте.

Приготовление

Препарат можно получить растворением окиси ртути в уксусной кислоте:

$$HgO + 2CH_3COOH = Hg(CH_3COO)_2 + H_2O$$

В 300 мл 30%-ной CH_3COOH (ч. д. а. или ч.) постепенно вносят при нагревании 110 г желтой HgO. Раствор отфильтровывают от белых кристаллов малорастворимой соли $Hg_2(CH_3COO)_2$, образующейся в небольшом количестве за счет восстановления Hg^{2+}. Фильтрат упаривают до образования кристаллической пленки (защищая от света) и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и переносят в темную банку. Маточный раствор упаривают до плотности 1,45 и кристаллизуют.

Выход ~100 г (61—62%).

РТУТЬ ХЛОРИСТАЯ [РТУТЬ(I) ХЛОРИД, КАЛОМЕЛЬ]

Hydrargyrum chloratum	Mercurous chloride Calomel	Mercurochlorid Quecksilberchlorür Kalomel

Hg_2Cl_2 Мол. в. 472,09

Свойства

Бесцветные микроскопические кристаллы тетрагональной системы, пл. 7,150 г/см³. Продолжительное действие света вызывает потемнение препарата вследствие выделения металлической ртути. При постепенном нагревании возгоняется (т. возг. 383,2 °С) *.

Соль практически нерастворима в воде (ПР = $1,3 \cdot 10^{-18}$ при 25 °С), этиловом спирте, диэтиловом эфире и разбавленных кислотах. Растворяется в горячих конц. HNO_3 и H_2SO_4 с образованием солей Hg^{2+}, а также при кипячении в соляной кислоте, растворах NH_4Cl, выделяя ртуть и образуя $HgCl_2$. Растворима в бензоле и пиридине.

Приготовление

Препарат можно получить при взаимодействии соли Hg_2^{2+} с хлористым натрием:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2NaCl = Hg_2Cl_2\downarrow + 2NaNO_3$$

В раствор 15 г NaCl (ч. д. а.) в 75—80 мл воды вливают при перемешивании раствор 50 г $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ [приготовление см. в разд. «Ртуть(I) азотнокислая»] в 445 мл воды, подкисленной 8 мл HNO_3. Во избежание образования основной соли необходимо соблюдать указанный порядок: *приливать раствор* $Hg_2(NO_3)_2$ *к* NaCl, *но не наоборот*.

Реакционную смесь выдерживают в темном месте и после отстаивания жидкость декантируют. Осадок смешивают с холодной водой и после отстаивания снова декантируют. Эту операцию повторяют до тех пор, пока в пробе промывных вод при добавлении $AgNO_3$ будет появляться только небольшое помутнение. Промытый осадок отфильтровывают и сушат.

Выход 40 г (95%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

РТУТЬ ХЛОРНАЯ [РТУТЬ(II) ХЛОРИД, СУЛЕМА]

Hydrargyrum bichloratum corrosivum	Mercuric chloride Bichloride of mercury, Corrosive sublimate	Mercurichlorid, Quecksilberchlorid Sublimat

$HgCl_2$ Мол. в. 271,50

Свойства

Бесцветные иглы (ромбические призмы), пл. 5.44 г/см³. Т. пл. 277, т. кип. 302 ± 3 °С. Реактив хорошо растворим в горячей воде, этиловом спирте (25%) при 20 °С и диэтиловом эфире (7—8%), значительно хуже — в холодной воде (6,18% при 20 °С). В водных растворах соль мало диссоциирована, вследствие чего имеет аномально малое значение произведения растворимости (ПР = $2,6 \cdot 10^{-15}$ при 25 °С).

* Пары хлористой ртути состоят из молекул HgCl, в растворах она соответствует формуле Hg_2Cl_2.

В водных растворах $HgCl_2$ постепенно разлагается под действием воздуха и света, образуя Hg_2Cl_2, HCl и O_2. Летуча с парами воды.

Хлорная ртуть *сильно ядовита*; уже 0,2—0,4 г являются смертельной дозой.

Приготовление

По приведенным ниже способам можно получить препарат, соответствующий реактиву квалификации ч. д. а. или ч.

Работу следует проводить под тягой в защитных перчатках.

1. Препарат можно получить растворением окиси ртути в разбавленной соляной кислоте:

$$HgO + 2HCl = HgCl_2 + H_2O$$

Растирают 20 г HgO (ч. д. а.) с водой и полученную жидкую кашицу постепенно вносят в 75 мл 10%-ной HCl (ч. д. а.). После растворения HgO жидкость фильтруют. Фильтрат упаривают до появления кристаллической пленки и охлаждают. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой и сушат.

Выход ~30 г (~85%).

2. Препарат можно получить, растворяя металлическую ртуть в смеси кислот HCl и HNO_3:

$$Hg + HNO_3 + 3HCl = HgCl_2 + NOCl + 2H_2O$$

100 г ртути обливают 45 мл HCl (ч. д. а., пл. 1,19), слабо нагревают (*под тягой*) и добавляют 7 мл HNO_3 (пл. 1,20). По окончании реакции (прекращение выделения окислов азота) смесь нагревают 1 ч при 50—70 °С, после чего раствор сливают. К оставшейся ртути снова приливают 45 мл HCl, 7 мл HNO_3, смесь нагревают 1 ч и раствор сливают. Эти операции повторяют три раза.

Все порции раствора соединяют, выпаривают на водяной бане досуха, затем добавляют 10 мл HCl и снова выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 10 мл HCl (пл. 1,19) и 200 мл горячей воды, в раствор вносят 2—3 г HgO и кипятят 5—10 мин. Затем отфильтровывают избыточную HgO с примесью $Fe(OH)_3$, фильтрат упаривают до объема 100 мл и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 10 мл ледяной воды и сушат при 20—30 °С.

Выход ~120 г (~94%) *.

СВИНЕЦ

Plumbum	Lead	Blei

Pb Ат. в. 207,19

Свойства

Чистый свинец — блестящий синевато-серый металл, пл. 11,344 г/см³ при 16 °С. Т. пл. 327,3, т. кип. 1751 °С. Во влажном воздухе свинец теряет блеск, покрываясь пленкой окиси, которая защищает металл от окисления; при нагревании свинец полностью окисляется до PbO. В воде при доступе воздуха и CO_2 свинец постепенно переходит в основную углекислую соль, выделяющуюся в виде крупных блестящих кристаллов.

Губчатый свинец — темно-серая пористая масса, легко окисляющаяся на воздухе.

Свинец (пары) и его соединения *чрезвычайно ядовиты.*

* Для получения значительных количеств $HgCl_2$ рекомендуется хлорирование паров ртути в кварцевой колбе.

Приготовление*

1. Свинец реактивной чистоты получают путем электролиза раствора соли $Pb(NO_3)_2$ или $Pb(CH_3COO)_2$.

Соль предварительно трижды перекристаллизовывают из бидистиллата. Электролиз ведут, как описано в разд. «Олово» при напряжении 8 В и силе тока 1,2 А. За 1 ч выделяется около 5 г Pb.

2. Для получения гранулированного свинца расплавленный металл выливают по каплям в воду с высоты 10 см. В этих условиях гранулы приобретают удобную для лабораторного применения форму («зерна овса»).

3. Для приготовления губчатого свинца на цинковую пластинку наносят слоем в 25 мл густое тесто из $PbSO_4$ и воды, покрывают другой пластинкой цинка и погружают в раствор NaCl; через 9—10 дней $PbSO_4$ превращается в губчатый металлический свинец.

СВИНЦА АМАЛЬГАМА

Plumbum amalgam — Lead amalgam — Bleiamalgam

Свойства

Амальгама свинца может быть твердой или жидкой в зависимости от состава. Твердая амальгама — хрупкая серая с металлическим блеском масса, на воздухе покрывающаяся синевато-желтой побежалостью. Наряду со сплавом Pb и Hg в ней содержится соединение Pb_2Hg. Жидкая амальгама напоминает ртуть, только менее подвижна.

Приготовление

1. Гранулированный Pb (40 г) обливают соляной кислотой (пл. 1,19), смесь перемешивают 10 мин, затем промывают водой и сушат несколько минут при 100 °С. К свинцу приливают 60 г чистой ртути и смесь нагревают (*под тягой*) 1 ч при перемешивании. После охлаждения полученную амальгаму промывают водой и сушат фильтровальной бумагой.

2. Если свинец необходимо амальгамировать лишь с поверхности, то лист свинца, хорошо очищенный механически от пленки окиси, натирают ртутью с помощью ватного тампона или кусочка фильтровальной бумаги до тех пор, пока поверхность листа не приобретет характерный блеск.

СВИНЕЦ(II) АЗОТНОКИСЛЫЙ [СВИНЕЦ(II) НИТРАТ]

Plumbum nitricum — Lead nitrate — Bleinintat

$Pb(NO_3)_2$ Мол. в. 331,20

Свойства

Бесцветные или белые кристаллы кубической системы, пл. 4,53 г/см³. Реактив хорошо растворим в воде (35,7% при 20 °С), мало растворим в метиловом спирте (1,35% при 20 °С), нерастворим в этиловом спирте. При нагревании выше 200 °С распадается на PbO, NO_2 и O_2.

Приготовление

1. Препарат можно получить, растворяя металлический свинец в азотной кислоте:

$$Pb + 4HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

* О получении Pb ос. ч. см. Hughes R. C., J. Elektr. Soc., 1954, v. 101, № 6, p. 627.

Растворяют (*под тягой*) 100 г гранулированного Pb в 125 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,40); смесь вначале подогревают. После охлаждения выпавший мелкокристаллический порошок $Pb(NO_3)_2$ промывают декантацией 2—3 раза HNO_3, отсасывают на стеклянном фильтре и перекристаллизовывают следующим образом.

Растворяют при нагревании 150 г $Pb(NO_3)_2$ в 110 мл воды, приливают NH_4OH (пл. 0,91) до появления неисчезающей мути, вносят в раствор свинцовую пластинку и, уменьшив нагревание, выдерживают 10—15 мин. Затем раствор быстро фильтруют и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 10—20 мл воды и сушат при 80 °С.

Выход 140—145 г (~90%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. *.

Перекристаллизацией с очисткой можно получить препарат ч. д. а. из технической соли.

2. Препарат квалификации х. ч. готовят следующим образом.

Растворяют 150 г $Pb(NO_3)_2$ (ч. д. а.) в 150 мл воды при нагревании и горячий раствор фильтруют. В фильтрат добавляют 2 мл HNO_3 (х. ч., пл. 1,40) и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат.

Выход 65 г (43%).

3. Препарат высокой чистоты может быть получен по методике, приведенной в разд. «Свинец(II) уксуснокислый», п. 3, только для подкисления вместо уксусной кислоты следует брать азотную.

4. Очень эффективная очистка $Pb(NO_3)_2$ от примеси Cu^{2+} и Fe^{3+} достигается при осаждении азотнокислого свинца из раствора азотной кислотой **.

В раствор 37,5 г $Pb(NO_3)_2$ в 95 мл воды приливают в течение 1 ч при энергичном перемешивании 100 мл HNO_3 (х. ч., пл. 1,24). Выпавшие кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера (без бумажного фильтра), промывают небольшими порциями холодной воды и сушат при 30—40 °С.

СВИНЕЦ(II) ГИДРООКИСЬ

Plumbum oxydatum hydricum — Lead hydroxide — Bleihydroxid

$Pb(OH)_2$ Мол. в. 241,20

Свойства

Белый микрокристаллический порошок. На воздухе постепенно поглощает CO_2, переходя в углекислую соль. В воде практически нерастворим (ПР = $1{,}1\cdot10^{-20}$); воде придает слабощелочную реакцию. При нагревании от 130 до 145 °С обезвоживается.

Обладает амфотерными свойствами. Константы основной диссоциации $K_1 = 9{,}55\cdot10^{-4}$, $K_2 = 3{,}0\cdot10^{-8}$; диссоциация как кислоты H_2PbO_2 характеризуется константой $K_1 = 2{,}1\cdot10^{-16}$ при 25 °С.

Приготовление

Препарат реактивной чистоты можно получить при взаимодействии водного аммиака с солью Pb^{2+}:

$$Pb(NO_3)_2 + 2NH_4OH = Pb(OH)_2\downarrow + 2NH_4NO_3$$

В горячий раствор 100 г $Pb(NO_3)_2$ (техн.) в 300 мл воды приливают 2—2,5 мл NH_4OH (пл. 0,91). Смесь вместе с выпавшим осадком $Pb(OH)_2$

* О получении $Pb(NO_3)_2$ ос. ч. см. Труды ИРЕА, 1964, т. 26, с. 155.

** Фишман М. А., Горштейн Г. И., Беньяш Е. А. Труды ИРЕА, 1970, т. 32, с. 100.

кипятят несколько минут, при этом примесь Fe^{3+} осаждается в виде $Fe(OH)_3$. Раствор фильтруют и при температуре 65—70 °С добавляют, энергично перемешивая, 40 мл NH_4OH (пл. 0,91) до полного осаждения $Pb(OH)_2$ (избыток NH_4OH должен составлять 1,5—2 мл).

Осадок промывают декантацией горячей водой, содержащей 1 объемн. % NH_4OH (пл. 0,91) до удаления NO_3^- (в промывной воде при добавлении 1 мл раствора дифениламина в H_2SO_4 может возникать лишь незначительное синее окрашивание). Промытый осадок отсасывают на воронке Бюхнера, сушат при температуре не выше 105 °С и растирают в ступке.

Выход 65 г (80%).

СВИНЕЦ ИОДИСТЫЙ [СВИНЕЦ ДВУИОДИСТЫЙ, СВИНЕЦ(II) ИОДИД]

Plumbum jodatum — Lead iodide — Bleijodid

PbI_2 Мол. в. 461,00

Свойства

Желтый порошок, в крупнокристаллическом состоянии — блестящие золотистые листочки гексагональной системы, пл. 6,16 г/см³. При нагревании окрашивается сначала в желто-красный, затем в кирпично-красный и, наконец, в коричнево-черный цвет; при охлаждении снова приобретает первоначальный желтый цвет. Т. пл. 412, т. кип. 872 °С.

Мало растворим в воде (0,076% при 25 °С). Значительно растворяется в концентрированных растворах KI и NaI, образуя комплексные соединения типа $Me^{I}[PbI_3]$; при разбавлении таких растворов водой выпадает снова PbI_2.

Приготовление

В горячий раствор 260 г KI (ч. д. а.) в 600 мл воды приливают тонкой струей при перемешивании раствор 300 г $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (ч. д. а.) в 600 мл воды. Осадок промывают водой 8—10 раз декантацией, отсасывают на воронке Бюхнера, сушат тонким слоем на пергаменте при 80—90 °С и растирают (*под тягой*, препарат сильно пылит) в тонкий порошок.

Выход 365 г (почти 100%).

При кристаллизации полученного желтого осадка из ледяной CH_3COOH получаются хорошо образованные кристаллы PbI_2.

СВИНЕЦ(II) ОКИСЬ (ГЛЕТ, МАССИКОТ)

Plumbum oxydatum — Lead oxide — Bleioxid

PbO Мол. в. 223,19

Свойства

Желтые кристаллы ромбической системы («массикот»), пл. 8,0 г/см³ или красные кристаллы тетрагональной системы («глет»), пл. 9,53 г/см³. Цвет в зависимости от метода получения колеблется от зеленовато-желтого до гранатово-красного. Выше 587 °С красная модификация переходит в желтую. Т. пл. 890, т. кип., 1473 °С. На воздухе медленно поглощает CO_2. Расплавленная PbO сильно действует на фарфор.

Окись свинца очень мало растворима в воде ($1{,}7 \cdot 10^{-3}$%, водная вытяжка имеет слабощелочную реакцию); растворима в горячих растворах KOH и NaOH с образованием плюмбитов, в кислотах HNO_3 и CH_3COOH. Соляной кислотой переводится в $PbCl_2$.

Приготовление

По приведенным ниже способам можно получить препарат, обычно соответствующий реактиву квалификации ч. д. а.

1. Прокаливают 100 г $Pb(OH)_2$ или $PbCO_3$ (ч. д. а.) в никелевой чашке при 750—800 °С, перемешивая массу никелевым шпателем. Прокаливание ведут 2—3 ч до получения препарата равномерного коричнево-оранжевого цвета.

Выход 90 г (почти 100%).

2. Окись свинца можно получить, исходя из уксуснокислой соли:

$$Pb(CH_3COO)_2 + 2KOH = Pb(OH)_2\downarrow + 2CH_3COOK$$

$$Pb(OH)_2 = PbO + H_2O$$

Растворяют 400 г $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (ч. д. а.) в 1,2 л воды, добавляют 1 мл HCl (пл. 1,19) и смесь оставляют на 1 ч. Затем отфильтровывают в большую фарфоровую чашку. Полученный раствор нагревают до 60 °С, приливают к нему тонкой струей, слегка перемешивая, прозрачный раствор 120 г KOH (или 90 г NaOH ч. д. а.) в 1,1 л воды и кипятят до перехода белого $Pb(OH)_2$ в хорошо отстаивающийся желтый PbO (1—1,5 ч). Осадок промывают декантацией горячей водой до удаления Cl^- (проба с $AgNO_3$), затем прокаливают в фарфоровой чашке 1 ч при 600—650 °С и охлаждают на воздухе.

Выход ~200 г (~85%).

СВИНЕЦ(II, IV) ОКИСЬ (СВИНЕЦ ЗАКИСЬ-ОКИСЬ, ОРТОПЛЮМБАТ СВИНЦА, СУРИК СВИНЦОВЫЙ)

Plumbum oxydatum rubrum, Minium — Minium, Red lead — Minnige, Bleiorthoplumbat

Pb_3O_4 или Pb_2PbO_4 Мол. в. 685,57

Свойства

Красный кристаллический порошок, пл. 9,1 г/см³. При нагревании приобретает еще более яркую окраску. Выше 500 °С разлагается с выделением O_2 (частично выделяется атомарный кислород*). Нерастворим в воде. Растворяется в ледяной CH_3COOH. Азотной кислотой разлагается, образуя PbO_2 и $Pb(NO_3)_2$; соляную кислоту окисляет с выделением Cl_2.

Приготовление

1. Препарат можно получить, прокаливая углекислый свинец при доступе воздуха:

$$PbCO_3 = PbO + CO_2\uparrow$$

$$6PbO + O_2 = 2Pb_3O_4$$

В плоскую платиновую чашку, нагретую до температуры слабо-красного каления, вносят $PbCO_3$ (ч.), размешивая его шпателем. После разложения $PbCO_3$ начинается окислительный процесс, течение которого контролируют анализом на содержание Pb_3O_4. Реакция считается законченной, когда содержание Pb_3O_4 перестанет увеличиваться.

* Г. В. Малинин, Ю. М. Толмачев, ЖНХ, 1969, т. 14, № 11, с. 2889.

Точную навеску вещества (0,3 г) помещают в колбочку, добавляют 1 мл ледяной CH_3COOH, 10 мл воды и по каплям 4 мл 20%-ного раствора KI и энергично встряхивают. Выделившийся I_2 титруют 0,1 н. раствором $Na_2S_2O_3$ (1 мл 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$ соответствует 0,03428 г Pb_3O_4).

По окончании реакции (реакция длится несколько часов) массу кипятят несколько раз с 10%-ным раствором $Pb(CH_3COO)_2$, еще теплую жидкость декантируют, осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и сушат. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

2. Для получения препарата квалификации ч. д. а. 500 г тонкоразмолотого PbO (ч.) прокаливают в чашке при 445—480 °С, часто перемешивая. Прокаливание ведут 15—20 ч, контролируя процесс, как указано в п. 1.

Выход 530 г (95,5%). Содержание Pb_3O_4 в препарате составляет 92% *.

СВИНЕЦ(IV) ОКИСЬ (СВИНЕЦ ДВУОКИСЬ, «СВИНЕЦ ПЕРЕКИСЬ»)

Plumbum peroxydatum — Lead dioxide «Lead peroxide» — Bleidioxid «Bleiperoxid»

PbO_2 Мол. в. 239,19

Свойства

Темно-коричневый аморфный или кристаллический порошок, пл. 9,375 г/см³. Почти нерастворим в воде и разбавленных кислотах (кроме щавелевой). При нагревании выше 290 °С начинает разлагаться с выделением O_2, при 420 °С образуется сурик.

Сильный окислитель. Поглощает SO_2, переходя в белый $PbSO_4$. При взаимодействии с горячей конц. H_2SO_4 выделяет O_2, с соляной кислотой выделяет Cl_2. При действии сероводорода на влажный PbO_2 последний накаливается докрасна.

Приготовление

По приведенным ниже способам можно получить препарат, обычно соответствующий реактиву квалификации ч. д. а.

1. Можно окислять Pb^{2+} хлором в щелочной среде:

$$Pb(CH_3COO)_2 + Cl_2 + 2Na_2CO_3 = PbO_2\downarrow + 2CH_3COONa + 2NaCl + 2CO_2\uparrow$$

В раствор 100 г $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (ч. д. а.) в 300 мл воды приливают концентрированный раствор 30 г Na_2CO_3 (ч. д. а.) и пропускают (*под тягой*) сильную струю хлора до тех пор, пока масса не приобретет темно-коричневый цвет. Подводящая хлор трубка должна доходить почти до дна реакционного сосуда. По окончании реакции смесь нагревают 1,5 ч на водяной бане и выливают в стакан. После отстаивания жидкость декантируют. Осадок нагревают с HNO_3 (пл. 1,15) для удаления примеси $PbCO_3$, затем промывают декантацией несколько раз водой, отсасывают на воронке Бюхнера и промывают водой до полного удаления Cl^- (в пробе промывных вод, подкисленной HNO_3, при добавлении $AgNO_3$ не должна появляться муть). Осадок сушат при 100 °С.

Выход 57—60 г (90—95%).

---

* По последним данным Pb_3O_4 теоретического состава можно получить только при нагревании PbO в атмосфере кислорода под давлением 4—7 бар в течение 3 ч при 650—700 °С (см. Бреусов О. Н., Короткевич М. Н., Кутолин С. А. Промышленность химических реактивов и особо чистых веществ, 1965, т. 1, № 7, с. 59; Кутолин С. А., Вулих В. А. В кн.: Методы получения химических реактивов и препаратов. 1967, т. 16, с. 148.

2. Для получения небольших количеств PbO_2 удобно пользоваться для окисления Pb^{2+} хлорной известью:

$$Pb(CH_3COO)_2 + CaOCl_2 + H_2O = PbO_2\downarrow + CaCl_2 + 2CH_3COOH$$

Сначала готовят раствор окислителя. Для этого замешивают 750 г хлорной извести с 2250 мл воды, тщательно раздавливая комочки извести, и после отстаивания смесь фильтруют через плотный фильтр, промывая осадок 500 мл воды. Через несколько часов рекомендуется раствор еще раз отфильтровать.

Прозрачный раствор хлорной извести наливают в большую фарфоровую чашку и при перемешивании вносят теплый (50 °С) прозрачный раствор 325 г $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (ч.) в 500 мл воды. Выпадающий желтый осадок быстро приобретает коричневый цвет. Смесь нагревают при 100—110 °С и через 20—30 мин проверяют полноту осаждения Pb^{2+} (к пробе смеси добавляют немного раствора $CaOCl_2$). Если имеется непрореагировавшая соль Pb^{2+}, то в реакционную смесь вводят 250—500 мл раствора хлорной извести и кипятят еще 2 ч. Осадок PbO_2 промывают декантацией горячей водой (при интенсивном перемешивании) до удаления Cl^- (проба с $AgNO_3$). Затем осадок заливают 500—750 мл 15%-ной HNO_3, оставляют на 2 ч, после чего снова промывают 2—3 раза водой, отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 100 °С.

Выход ~200 г (~97%).

3. Для получения препарата «гранулированного по Преглю» приготовленную по одному из вышеописанных способов кашицеобразную массу PbO_2 намазывают на пергаментную бумагу слоем в несколько миллиметров и сушат. Слой растрескивается на отдельные кусочки — гранулы, которые отсеивают от примеси порошкообразного препарата.

СВИНЕЦ(II) СЕРНИСТЫЙ [СВИНЕЦ(II) СУЛЬФИД]

Plumbum sulfuratum — Lead sulphide — Bleisulfid

PbS Мол. в. 239,25

Свойства

Черный с коричневатым оттенком аморфный порошок, пл. 7,1 г/см³ или кристаллическая (кубической системы) свинцово-серая масса, пл. 7,5 г/см³. Т. пл. 1114 °С; уже при 860 °С начинает частично улетучиваться. Реактив растворим при нагревании в разб. HNO_3; почти нерастворим в воде (8,67 × × 10^{-10} % при 25 °С, ПР = $2,5 \cdot 10^{-27}$).

Приготовление

1. Препарат можно получить при взаимодействии углекислого свинца с серой:

$$2PbCO_3 + 3S = 2PbS + 2CO_2\uparrow + SO_2\uparrow$$

Смесь 250 г $PbCO_3$ и 61,2 г серы в порошке осторожно нагревают в плотно закрытом (но не герметично) тигле до 300 °С. По охлаждении продукт измельчают и просеивают.

Выход 260 г (почти 100%).

2. Для получения кристаллического PbS прокаливают тщательно растертую смесь 1 вес. ч. сухого аморфного PbS, 6 вес. ч. сухого $CaCO_3$ и 6 вес. ч. серы при светло-красном калении. После охлаждения массу выщелачивают водой, осадок PbS отсасывают на воронке Бюхнера и промывают разб. HCl.

3. PbS можно осаждать из растворов солей Pb^{2+} тиомочевиной *:

$$Pb(CH_3COO)_2+4NaOH=Na_2[Pb(OH)_4]+2CH_3COONa$$

$$Na_2[Pb(OH)_4]+(NH_2)_2CS=PbS\downarrow+Na_2CO_3+2NH_3\uparrow+H_2O$$

В раствор 75 г $Pb(CH_3COO)_2\cdot3H_2O$ (ч.) в 1 л воды вносят твердый NaOH до растворения выпадающего вначале осадка гидроокиси свинца и образования плюмбита $Na_2[Pb(OH)_4]$. Одновременно готовят раствор 17 г тиомочевины $(NH_2)_2CS$ (ч. д. а.) в 1 л воды. Оба раствора фильтруют и сливают вместе. Полученную смесь кипятят 10 мин. Выпавший кристаллический осадок PbS отсасывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой до полного удаления щелочи и сушат при 100—105 °С.

Выход 100%.

СВИНЕЦ(II) СЕРНОКИСЛЫЙ [СВИНЕЦ(II) СУЛЬФАТ]

[Plumbum sulfuricum Lead sulphate Bleisulfat

$PbSO_4$ Мол. в. 303,25

Свойства

Белый порошок, пл. 6,2 г/см³. Реактив разлагается при 1087 °С. Очень мало растворим в воде (0,0046% при 18 °С), растворяется в растворах щелочей, образуя плюмбиты и в аммиачных растворах уксуснокислого и виннокислого аммония (с образованием двойных солей).

Приготовление

Сернокислый свинец можно получить осаждением из солей Pb^{2+} серной кислотой:

$$Pb(NO_3)_2+H_2SO_4=PbSO_4\downarrow+2HNO_3$$

В раствор 83 г $Pb(NO_3)_2$ (ч. д. а.) в 250 мл воды приливают 15%-ную H_2SO_4 (ч.) до полного осаждения $PbSO_4$. После отстаивания осадок промывают 3—4 раза декантацией 2%-ной H_2SO_4 (для удаления NO_3^-), затем отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат при 200 °С.

Выход 93%. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

СВИНЕЦ (II) УГЛЕКИСЛЫЙ [СВИНЕЦ(II) КАРБОНАТ]

Plumbum carbonicum Lead carbonate Bleikarbonat

$PbCO_3$ Мол. в. 267,20

Свойства

Белый порошок, пл. 6,6 г/см³. При 300 °С реактив полностью распадается на PbO и CO_2. При кипячении с водой медленно теряет CO_2, переходя в основную соль.

Очень мало растворим в воде (ПР = $1,0\cdot10^{-13}$ при 18 °С); растворяется в разб. HNO_3 и CH_3COOH, а также в растворах KOH и NaOH.

* Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г. Брауэра. Пер. с нем. М., Издатинлит, 1956, 895 с. См. с. 364.

Основной углекислый свинец $2PbCO_3\cdot Pb(OH)_2$ (мол. в. 775,60) — белый плотный аморфный порошок, пл. 6,14 г/см³. При нагревании выше 180 °С реактив переходит в PbO. Нерастворим в воде и этиловом спирте, растворяется в разб. HNO_3 и CH_3COOH, а также в растворах KOH и NaOH.

Приготовление

1. Выливают раствор 33 г $Pb(NO_3)_2$ или 38 г $Pb(CH_3COO)_2\cdot3H_2O$ в охлажденный до 10—12 °С, раствор 12 г Na_2CO_3 в 100 мл воды. Выпавший осадок $PbCO_3$ отсасывают на воронке Бюхнера, тщательно промывая водой, и сушат при 30—40 °С.

Выход 26 г (97%).

2. Основной углекислый свинец можно получить следующим образом. В раствор 50 г $Pb(CH_3COO)_2\cdot3H_2O$ или 43,5 г $Pb(NO_3)_2$ в 250—300 мл воды вносят постепенно 28 г твердого $NaHCO_3$ (или раствор 8 г Na_2CO_3 в 8 мл воды и 9—10 г $NaHCO_3$). Выпавший осадок $PbCO_3$ промывают водой. Отдельно готовят раствор основного уксуснокислого свинца, для чего к раствору 25 г $Pb(CH_3COO)_2\cdot3H_2O$ в 125—150 мл воды добавляют 15 г тонкоистертого PbO. Полученный раствор добавляют к приготовленному осадку $PbCO_3$ и смесь хорошо перемешивают. После отстаивания осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой и отжимают.

СВИНЕЦ(II) УКСУСНОКИСЛЫЙ [СВИНЕЦ(II) АЦЕТАТ, «СВИНЦОВЫЙ САХАР»]

Plumbum aceticum Lead acetate, Diacetate lead, Sugar of lead Bleiacetat Bleizucker

$Pb(CH_3COO)_2\cdot3H_2O$ Мол. в. 379,33

Свойства

Большие прозрачные кристаллы моноклинной системы, быстро выветривающиеся на воздухе и покрывающиеся слоем $PbCO_3$. Пл. 2,55 г/см³. В вакууме над конц. H_2SO_4 реактив теряет кристаллизационную воду уже при 40 °С. При 75 °С плавится в кристаллизационной воде, при дальнейшем нагревании переходит в белый порошок безводной соли с т. пл. 280 °С. Хорошо растворим в воде (30,68% безводной соли при 20 °С) и глицерине (17% при 20 °С,) растворим в этиловом спирте (3,4% при 20 °С), нерастворим в диэтиловом эфире.

Уксуснокислый свинец *ядовит*.

Приготовление

1. Растворяют PbO в горячей 50%-ной CH_3COOH до получения насыщенного раствора:

$$PbO+2CH_3COOH=Pb(CH_3COO)_2+H_2O$$

Раствор фильтруют, добавляют немного CH_3COOH и упаривают до плотности 1,4. Выпавшую при охлаждении соль отделяют от маточного раствора и сушат между листами фильтровальной бумаги.

2. Препарат квалификации ч. д. а. можно получить очисткой технического продукта («свинцового сахара»).

Растворяют при нагревании 100 г соли в 100 мл 1%-ной CH_3COOH, горячий раствор фильтруют и выпавшие при охлаждении кристаллы отделяют. Маточный раствор упаривают до половины объема и кристаллизуют. Если сырье содержит примесь железа, то раствор кипятят с небольшим количеством PbO_2, затем добавляют PbO и снова кипятят. Осадок, содержащий $Fe(OH)_3$, отфильтровывают, раствор подкисляют CH_3COOH и упаривают до кристаллизации.

3. Препарат высокой чистоты можно получить комбинированной очисткой, основанной на соосаждении примесей с PbS, сорбцией примесей на угле и кристаллизации соли из раствора в присутствии комплексообразователей *.

В раствор 100 г $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ в 200 мл воды пропускают H_2S (*под тягой*) для осаждения некоторого количества (~2 г) свинца в виде PbS. Осадок отфильтровывают. В фильтрат приливают раствор 0,01 г «люмогаллиона ИРЕА» (комплексообразователь для Co, Al, Cu и др.), оставляют на 1 ч, затем вносят 0,5 г активного угля. Уголь предварительно отмывают от Fe^{3+} разб. (1 : 3) HCl (х. ч.). Смесь фильтруют, в фильтрат вводят 0,5 г Na-ЭДТА, добавляют уксусную кислоту до pH = 4,0 и упаривают до объема 100—120 мл. Выпавшие при охлаждении кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, слегка промывают их дистиллированной водой и сушат.

Содержание Fe, Ag, Al, Cu, Co, Sb, As, Ni, Bi в очищенном препарате менее $1 \cdot 10^{-5}$% каждого.

СВИНЕЦ ХЛОРИСТЫЙ [СВИНЕЦ ДВУХЛОРИСТЫЙ, СВИНЕЦ(II) ХЛОРИД]

Plumbum chloratum | Lead chloride | Bleichlorid

$PbCl_2$ Мол. в. 278,10

Свойства

Мелкие кристаллы ромбической системы в виде игл или листочков с шелковистым блеском. Пл. 5,85 г/см³. Т. пл. 501 ± 5, т. кип. 956 °С. Расплавленный $PbCl_2$ при охлаждении затвердевает в белую роговидную массу.

Реактив мало растворим в воде (1,05% при 25 °С, ПР = $1,6 \cdot 10^{-5}$ при 25 °С). Введение в раствор HCl до 10% уменьшает растворимость, при содержании же HCl выше 10% растворимость увеличивается вследствие комплексообразования; из насыщенного раствора $PbCl_2$ в конц. HCl при разбавлении водой выкристаллизовывается некоторое количество соли. Нерастворим в этиловом спирте и диэтиловом эфире.

Приготовление

Приведенные ниже способы основаны на взаимодействии соляной кислоты с солями Pb^{2+}; полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

1. Разбавляют 15 мл HCl (ч., пл. 1,19) 1800 мл воды, кислоту нагревают до кипения и растворяют в ней 15 г $PbCO_3$ (ч. д. а.). Полученный раствор охлаждают до 0—5 °С и сливают жидкость. Кристаллы $PbCl_2$ отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 5—10 мл ледяной воды и сушат при температуре ниже 40 °С (иначе возможен частичный гидролиз с образованием основной соли).

Выход 13 г (85%).

2. Растворяют 40 г $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (ч.) в 80 мл горячей воды, добавляют 15 г PbO (техн.), кипятят до растворения и фильтруют. В фильтрат приливают 34 мл HCl (ч., пл. 1,19) и после отстаивания жидкость сливают, сохраняя ее для дальнейшей работы. Кристаллы $PbCl_2$ отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 15 мл холодной воды.

* Н а х о д н о в а А. П. и др. Труды ИРЕА, 1964, т. 26, с. 155.

В слитую жидкость вносят 25 г PbO, нагревают до растворения и фильтруют. В фильтрат приливают 25 мл HCl (пл. 1,19). Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 10—15 мл холодной воды. Кристаллы от первого и второго осаждений сушат при 25—35 °С.

Выход 75 г (96%).

СВИНЕЦ(II) ХРОМОВОКИСЛЫЙ [СВИНЕЦ(II) ХРОМАТ]

Plumbum chromicum | Lead chromate, Chrom yellow | Bleichromat

$PbCrO_4$ Мол. в. 323,18

Свойства

Полученный осаждением аморфный $PbCrO_4$ — яркий лимонно-желтый порошок, пл. 6,12 г/см³. Кристаллический $PbCrO_4$ — красивые прозрачные красные или темно-коричневые кристаллы моноклинной системы. При нагревании желтая соль становится красной, при охлаждении приобретает первоначальную окраску. Т. пл. 844 °С; расплавленная соль при охлаждении застывает в темно-коричневую массу. При более сильном нагревании выделяется кислород.

Реактив нерастворим в воде (ПР = $1,8 \cdot 10^{-14}$ при 18 °С), растворяется в азотной кислоте и растворах щелочей.

Приготовление

1. Препарат можно получить осаждением двухромовокислым натрием из раствора уксуснокислого свинца:

$$2Pb(CH_3COO)_2 + Na_2Cr_2O_7 + H_2O = 2PbCrO_4 \downarrow + 2CH_3COONa + 2CH_3COOH$$

Растворяют 75—80 г $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (ч.) в 450 мл горячей воды. Если появляется муть, добавляют 1—2 мл CH_3COOH и фильтруют. В полученный раствор при 35—40 °С приливают отфильтрованный теплый раствор 35 г $Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$ (техн.) в 450 мл воды, хорошо перемешивают и после отстаивания фильтруют. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера и промывают водой до тех пор, пока в пробе фильтрата, выпаренной на часовом стекле, не будет оставаться нелетучий остаток. Затем осадок сильно отсасывают и сушат при 100—110 °С, раздавливая комки пестиком. Высушенный препарат растирают.

Выход 63—65 г (95—97%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Препарат квалификации «ч. д. а., плавленый» готовят следующим образом.

Сухой $PbCrO_4$, полученный по п. 1, помещают в шамотный тигель, закрывают крышкой и постепенно нагревают до 850 °С, при этом $PbCrO_4$ плавится с вскипанием. Расплавленную массу «кипятят» 6—7 мин, затем выливают на чугунную сковороду или стальной лист. По охлаждении затвердевшую соль дробят на куски. Если препарат используется для элементного анализа, то соль просеивают через сита с диаметром отверстий 2, 5 и 10 мм.

Выход 63 г (97%).

СЕЛЕН

Selenium | Selenium | Selen

Se Ат. в. 78,96

Свойства

Селен существует в нескольких аллотропических модификациях.

П о р о ш к о о б р а з н ы й а м о р ф н ы й Se — чрезвычайно тонкий красный порошок, пл. 4,82 г/см³. При нагревании становится клейким и около 50 °С темнеет и размягчается; при охлаждении образуется хрупкая и ломкая масса. Истертый аморфный Se несколько растворим в CS_2 (0,016% при 0 °С, 0,1% при 46,6 °С).

Стекловидный аморфный Se — коричнево-черная хрупкая масса с металлическим блеском и раковистым изломом поверхности; легко царапается и измельчается в темно-красный порошок. Пл. 4,28 г/см³. Не имеет определенной т. пл. При 50 °С еще твердый, выше 100 °С начинает размягчаться и при 250 °С вполне жидок. Почти нерастворим в CS_2.

Кристаллический Se известен в двух формах: красные кристаллы моноклинной системы, пл. 4,5 г/см³ и темно-красные гексагональные призмы, пл. 4,4 г/см³. Почти нерастворим в CS_2.

«Металлический» Se, получаемый очень медленным охлаждением стекловидного селена, имеет свинцово-серую зернистую поверхность и тонко-зернистый матовый излом. При истирании образуется серый порошок. Пл. 4,79 г/см³. Т. пл. 217 °С. Нерастворим в CS_2.

Т. кип. селена (любой модификации) 685 ± 1 °С.

Приготовление

1. «Металлический» Se. а) Чистый селен можно получить восстановлением селенистой кислоты сернистым ангидридом:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Se\downarrow + 2H_2SO_4$$

Сначала готовят из технического селена селенистую кислоту. Для этого 100 г селена (техн.) обливают 385 мл HNO_3 (пл. 1,24) и оставляют (*под тягой*) до прекращения растворения Se (1—2 дня). Затем смесь нагревают при 75—80 °С до полного растворения, если надо, фильтруют и выпаривают раствор досуха. Остаток сушат для удаления HNO_3. Полученный SeO_2 растворяют в 550 мл воды, фильтруют, фильтрат упаривают до объема 90 мл и медленно охлаждают. Выпавшие кристаллы селенистой кислоты отсасывают на воронке Бюхнера и промывают небольшим количеством холодной воды. Препарат 1—2 раза перекристаллизовывают, затем растворяют в воде [на 100 г H_2SeO_3 берут 1 л воды, подкисленной 20—30 мл HCl (ч., пл. 1,19)].

Раствор селенистой кислоты насыщают (*под тягой*) SO_2 до полного осаждения Se (6—8 ч.). Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают до удаления Cl^- (проба с $AgNO_3$) и сушат, медленно повышая температуру до 200 °С.

Препарат получается в виде серого мелкокристаллического порошка. Выход 80—85%.

б) Расплавленный селен охлаждают до 180 °С и выдерживают некоторое время при этой температуре. Вскоре масса становится кристаллической (этот переход сопровождается повышением температуры).

Можно также нагревать аморфный селен несколько часов при 150—200 °С

2. Аморфный порошкообразный Se получается восстановлением селенистой кислоты при помощи SO_2, Zn, $SnCl_2$, Fe, P_4O_6 и др. на холоду или осаждением водой раствора Se в конц. H_2SO_4.

3. Аморфный стекловидный Se. а) Куски технического селена помещают в реторту (или в колбу Вюрца с широкой отводной трубкой), снаружи обмазанную асбестом, и нагревают до кипения селена, пропуская (*под тягой*) медленный ток SO_2. Перегоняющийся селен стекает из горла реторты в стакан с водой, где затвердевает в виде «перлов».

б) Медленно и равномерно охлаждают расплавленный селен, при этом он остается жидким значительно ниже точки плавления и, наконец, при 50 °С застывает в аморфную массу.

4. Кристаллический Se можно получить следующим образом. В колбе с обратным холодильником кипятят 1—2 г красного аморфного Se в 1 л CS_2 2 ч (*осторожно! Огнеопасно!*). Полученную светло-оранжевую с зеленоватым оттенком жидкость переливают в стакан, закрывают его

несколькими слоями фильтровальной бумаги, обвязывают бечевкой и оставляют (*под тягой*) для испарения. Получают крупные, хорошо образованные кристаллы наряду с мелкокристаллической массой.

СЕРА

Sulfur Sulfur Schwefel

S Ат. в. 32,06

Свойства

Чистая сера — желтое кристаллическое вещество без запаха и вкуса. Сера существует в нескольких аллотропических модификациях. Основные из них следующие.

Ромбическая сера — крупные ломкие кристаллы, пл. 2,07 г/см³. Т. пл. 112,8 °С. Растворима в сероуглероде, хлористой сере, углеводородах, эфирных маслах и жидком SO_2. Нерастворима в воде, почти нерастворима в этиловом спирте и диэтиловом эфире.

Моноклинная сера — бледные, голубовато-желтые кристаллы, пл. 1,96 г/см³. Довольно быстро (в течение нескольких дней) переходит с выделением тепла в ромбическую серу. Точка перехода 95,6 °С. Т. пл. 119,25 °С. Растворима в CS_2 и толуоле.

Пластическая сера — серо-желтая, похожая на резину масса. Частично растворима в CS_2. При хранении постепенно переходит в ромбическую серу.

Т. кип. серы (любой модификации) 444,6 °С.

Сера, полученная при быстром охлаждении паров, представляет собой светло-желтый порошок, известный под названием серный цвет. Осажденная из растворов сера (серное молоко) — желтый или сероватый аморфный чрезвычайно тонко раздробленный порошок без вкуса и запаха. Пл. 1,92 г/см³, хорошо растворяется в CS_2. Сухой препарат при хранении в закрытой банке почти не изменяется; лишь после длительного хранения, особенно в присутствии влаги, приобретает кислую реакцию и слабый запах.

Очистка

1. Техническую серу возгоняют, измельчают и просеивают. Смешивают 10 вес. ч. растертой серы с 7 вес. ч. воды и 1 вес.ч. NH_4OH (пл. 0,91) и смесь оставляют на 1 ч, часто взбалтывая. Затем серу тщательно промывают водой, сушат при температуре не выше 30 °С и растирают в порошок.

2. Растворяют 200 г серы в 500 мл CS_2 (*осторожно! Огнеопасно!*). Раствор фильтруют в колбу для перегонки и отгоняют 350—380 мл CS_2 на заранее нагретой водяной бане. Оставшийся раствор охлаждают возможно медленнее, жидкость сливают (ее можно применить для растворения новой порции серы), а кристаллы серы сушат на бумаге при комнатной температуре 1—2 дня до исчезновения запаха CS_2.

Выход 170 г (85%) чистой кристаллической серы *.

Приготовление серного цвета

Горло реторты (рис. 52) при помощи асбестового картона укрепляют в боковой тубус большой колбы так, чтобы оно было направлено кверху, иначе расплавленная сера может стечь в колбу и последняя лопнет. Реторту наполняют до половины серой и осторожно и медленно нагревают ее горелкой.

* О получении чистейшей серы (сумма примесей менее $1\cdot10^{-4}$%) см. Девятых Г. Г., Одиносевцев А. И., Умилин В. А. ЖПХ, 1961, т. 34, № 8, с. 1969.

Пламя должно охватывать всю реторту во избежание значительной конденсации серы в верхней ее части. Пары серы, проходя в колбу, конденсируются и оседают на стенках в виде мельчайшего порошка.

Приготовление осажденной серы

Метод основан на разложении полисернистого кальция соляной кислотой:

$$CaS_n + 2HCl = CaCl_2 + H_2S\uparrow + (n-1)S\downarrow$$

12,5 г свежепрокаленной извести обрабатывают 75 мл воды. В полученную кашицу вносят 25 г очищенной серы и 250 мл воды. Смесь кипятят 1 ч при непрерывном перемешивании, изредка пополняя испаряющуюся воду, затем жидкость фильтруют через полотняный фильтр. Осадок кипятят 0,5 ч в 150 мл воды и фильтруют. Соединенные фильтраты выдерживают несколько дней для отстаивания, затем фильтруют и разбавляют водой до объема 600 мл.

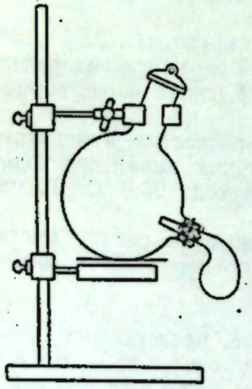


Рис. 52. Схема прибора для получения серного цвета.

В полученный раствор постепенно приливают при перемешивании 12%-ную HCl до тех пор, пока жидкость над отстоявшимся осадком серы не будет уже иметь желтого цвета и щелочной реакции. Прозрачную жидкость сливают, а осадок промывают дистиллированной водой сначала декантацией, затем на полотняном фильтре до нейтральной реакции промывных вод и отрицательной реакции на Cl^- (допускается лишь помутнение с $AgNO_3$). Промытый осадок отжимают и сушат при температуре не выше 30 °C.

Если осажденная сера содержит железо (серо-зеленая окраска), то ее очищают. Для этого после сливания прозрачной жидкости, осадок промывают декантацией и выдерживают несколько часов с 9—10%-ной HCl. Далее поступают, как указано выше.

Приготовление модификаций серы

Ромбическая сера получается при кристаллизации серы из CS_2 (см. «Очистка», п. 2) при невысокой температуре.

Моноклинную серу можно получить следующими способами.

а) Расплавляют серу в тигле и дают несколько остыть. После того как на поверхности образуется достаточно толстая корка, ее пробивают и выливают оставшуюся жидкую серу. На стенках тигля остаются тонкие косые столбики моноклинной серы.

б) Растворяют 10 г серы в 100 мл кипящего бензола и очень медленно охлаждают. Между 80 и 75 °C выпадает около 3 г моноклинной серы (при более низкой температуре выделяется смесь ромбической и моноклинной серы).

Для получения *пластической серы* нагретую до кипения серу выливают в холодную воду.

СЕРА БРОМИСТАЯ (СЕРА ОДНОБРОМИСТАЯ, СЕРА МОНОБРОМИД)

Sulfur bromatum · Sulfur momobromide · Schwefelbromür

S_2Br_2 Мол. в. 223,94

Свойства

Красная маслообразная тяжелая жидкость, пл. 2,635 г/см³. Т. пл. —40, т. кип. 57 °C при 0,2 мм рт. ст., 200—210 °C (с разл.) при нормальном давлении. В отличие от S_2Cl_2 почти не растворяет серу. Водой тотчас разлагается, выделяя серу.

Приготовление

В стеклянную трубку вносят 24 г чистой (перекристаллизованной из CS_2) серы и пробирку с 19 мл брома (ч). Трубку запаивают, помещают в защитный кожух, изготовленный из куска водопроводной трубы диаметром 25—30 мм, и нагревают (*под тягой*) 2 ч на водяной бане. По охлаждении трубку вскрывают и полученную жидкость перегоняют в абсолютно сухом приборе на шлифах в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 57—58 °C при 0,22 мм рт. ст. Препарат следует тотчас же поместить в плотно закрывающуюся склянку или запаять в стеклянные ампулы.

СЕРА ХЛОРИСТАЯ (СЕРА ОДНОХЛОРИСТАЯ, СЕРА МОНОХЛОРИД)

Sulfur chloratum · Sulfur monochloride · Schwefelchlorür

S_2Cl_2 Мол. в. 135,03

Свойства

Темно-желтая (совершенно чистая бесцветная) маслянистая жидкость с отвратительным удушливым запахом. Сильно дымит на воздухе. Пл. 1,678 г/см³ при 0 °C. Т. пл. —80, т. кип. 136,8 °C.

Растворяет серу (до 67%) и иод. Смешивается с бромом и CS_2. При насыщении хлором образует SCl_2 и SCl_4. Водой тотчас разлагается на HCl, S и SO_2. Пары S_2Cl_2 вызывают слезотечение.

Приготовление

Хлористую серу можно получить прямым синтезом:

$$2S + Cl_2 = S_2Cl_2$$

В колбу Вюрца, соединенную с приемником, помещают 30 г серы, нагревают (*под тягой*) до 125—130 °C и через газоподводящую трубку, которая не должна касаться поверхности серы, подают струю сухого хлора. Образующийся препарат быстро перегоняется и собирается в приемнике, охлаждаемом снегом или холодной водой. Реакцию не следует доводить до полного израсходования серы.

Для очистки от примеси Cl_2 и SCl_2 в препарат вносят немного порошка серы и перегоняют из колбы с дефлегматором, собирая фракцию, кипящую около 138 °C.

Выход 97% (считая на серу).

СЕРА ШЕСТИФТОРИСТАЯ (СЕРА ГЕКСАФТОРИД)

Sulfur fluoratum · Sulfur hexafluoride · Schwefelhexafluorid

SF_6 Мол. в. 146,05

Свойства

Бесцветный газ. При нормальных условиях 1 л газа весит 6,5 г. Т. пл. —50 ± 0,5 °C (под давлением), т. возг. —63,8 °C. Мало растворим в воде (1,47 мл в 100 мл воды при 0 °C).

SF_6 чрезвычайно инертна: на нее не действуют ни кислоты, ни щелочи (даже расплавленные).

Приготовление

Шестифтористую серу готовят прямым синтезом *:

$$S+3F_2=SF_6\uparrow$$

Медную трубку-реактор, соединяют с приемником, охлаждаемым до 40 °С. В реактор помещают измельченную серу и пропускают (*под тягой*) медленный ток фтора со скоростью 1—3 л/ч. Протекает спокойная реакция, при которой наряду с SF_6 образуются и низшие фториды серы, конденсирующиеся в приемнике.

Для очистки SF_6 выдерживают 1—2 дня в газометре над 5%-ным раствором NaOH. Затем газ пропускают через колонку с плавленным $CaCl_2$ и через U-образную трубку с P_2O_5 и конденсируют в приемнике, охлаждаемом жидким воздухом.

СЕРЕБРО

Argentum Silver Silber

Ag Ат. в. 107,87

Свойства

Мягкий очень тягучий белый металл, кристаллизующийся в кубах и октаэдрах. Пл. 10,5 г/см³. Т. пл. 960,8, т. кип. 2184 °С. Устойчив относительно воды; на воздухе медленно покрывается тонким слоем Ag_2S. Расплавленное при доступе воздуха серебро поглощает кислород, выделяя его при охлаждении.

Фтористоводородная, соляная и серная кислоты при комнатной температуре не действуют на серебро, горячая конц. H_2SO_4 растворяет его с образованием Ag_2SO_4. Расплавленные щелочи и селитра на серебро не действуют. Лучшим растворителем является HNO_3, переводящая Ag в $AgNO_3$.

Приготовление

1. *Из сплавов, содержащих медь.* Метод основан на растворении сплава в HNO_3, переводе соли серебра в аммиачный комплекс и восстановлении последнего сернистокислым аммонием:

$$3Ag+4HNO_3=3AgNO_3+NO\uparrow+2H_2O$$

$$AgNO_3+2NH_4OH=[Ag(NH_3)_2]NO_3+2H_2O$$

$$2[Ag(NH_3)_2]NO_3+(NH_4)_2SO_3+3H_2O=2Ag\downarrow+(NH_4)_2SO_4+$$
$$+2NH_4NO_3+2NH_4OH$$

Сплав растворяют (*под тягой*) в разб. кипящей HNO_3, раствор выпаривают досуха и оставшуюся массу расплавляют. По охлаждении плав растворяют в избытке 1—2%-ного NH_4OH и раствор оставляют на двое суток. Полученный раствор, содержащий Ag^+ и Cu^{2+} (медно-серебряный раствор), фильтруют через двойной фильтр и разбавляют водой с расчетом, чтобы содержание Ag в разбавленном растворе не превышало 2%.

Прежде чем приступить к обработке медно-серебряного раствора сернистокислым аммонием **, точно устанавливают требуемое для восстановления количество этого реактива. Для этого определенный объем раствора $(NH_4)_2SO_3$

* Сб. «Неорганические синтезы». Пер. с англ., под ред. Д. И. Рябчикова. Вып. I. М., Издатинлит, 1951, См. с. 118.

** Раствор $(NH_4)_2SO_3$ можно приготовить, пропуская SO_2 в разб. NH_4OH до слабощелочной реакции.

нагревают до кипения и устанавливают объем медно-серебряного раствора, обесцвечивающегося при введении в него взятого количества $(NH_4)_2SO_3$. Затем весь медно-серебряный раствор обрабатывают вычисленным количеством раствора $(NH_4)_2SO_3$ и смесь оставляют на 48 ч в плотно закрытом стеклянном сосуде. При этом $^1/_3$ Ag выделяется в виде сероватого, часто сильно блестящего кристаллического «дождя». Жидкость декантируют; остальное серебро осаждают, нагревая раствор до 50—70 °С. Все выделенное серебро промывают водой, содержащей NH_4OH, затем нагревают 2—3 дня при 60—80 °С с NH_4OH и, наконец, тщательно промывают водой и сушат.

2. *Из сплавов, содержащих* Ag, Cu, Pb, Sn, As, Zn *и др.*

а) Метод основан на растворении сплава в HNO_3 с последующим осаждением AgCl и восстановлением соли до металла.

Сплав растворяют в 13—16%-ной HNO_3, раствор разбавляют водой и выдерживают, при этом осаждаются Au, SnO_2, Sb_2O_3 и др. После отстаивания смесь фильтруют через двойной или тройной фильтр в большой стакан и осаждают AgCl соляной кислотой (пл. 1,12) (*не* NaCl!), взятой в небольшом избытке. Жидкость с осадком нагревают, при этом посторонние металлы растворяются в образовавшейся царской водке (при использовании NaCl в осадке вместе с AgCl могут быть $PbCl_2$, BiOCl и SbOCl).

Осевшую соль AgCl отфильтровывают и повторно кипятят с 10%-ной HCl (ч. д. а.). Затем осадок промывают горячей водой декантацией до исчезновения кислой реакции и до отрицательной реакции на Cu^{+2} промывных вод [$K_4Fe(CN)_6$ не должен давать красно-бурого осадка]. Далее AgCl восстанавливают, как указано ниже в п. 3.

б) Чистейший металл, применяемый при определении атомных весов, получается из рафинированного серебра. Последнее переводят в $AgNO_3$, пятикратно осаждают конц. HNO_3 из насыщенного водного раствора и восстанавливают муравьинокислым аммонием до металла:

$$2AgNO_3+HCOONH_4+NH_4OH=Ag\downarrow+2NH_4NO_3+CO_2\uparrow+H_2O$$

Порошок Ag тщательно промывают, сушат, сплавляют в лодочке, выточенной из куска негашеной извести, и подвергают электролизу при 1,34 В. Крупные капли Ag служат анодом, чистый графит — катодом. По окончании электролиза кристаллический катодный осадок сплавляют в токе H_2 в лодочках из CaO. Полученные корольки металла промывают разб. HNO_3, затем водой и сушат в вакууме при 400 °С.

3. *Из галогенидов серебра* (AgCl, AgBr, AgI). Приведенные ниже методы основаны на восстановлении галогенидов серебра цинком или формальдегидом:

$$2AgCl+Zn=2Ag\downarrow+ZnCl_2$$

$$2AgCl+HCHO+3NaOH=2Ag\downarrow+2NaCl+HCOONa+2H_2O$$

а) Галогенид серебра обрабатывают 13—16%-ной HNO_3 в течение суток, затем отфильтровывают и промывают водой. Осадок размешивают с водой, суспензию подкисляют H_2SO_4 до слабокислой реакции на конго красный и вносят гранулированный Zn (235 г на 1 кг AgCl; 175 г. на 1 кг AgBr; 140 г на 1 кг AgI). Смесь постепенно разогревается за счет теплоты реакции; большая часть Zn растворяется, а осадок Ag выпадает в виде порошка. Процесс считают законченным, когда проба порошка после тщательного промывания водой будет полностью растворяться в HNO_3. В противном случае к реакционной смеси добавляют еще 10% Zn и нагревают несколько часов на водяной бане.

По окончании реакции порошок серебра отсасывают на воронке Бюхнера, тщательно промывают до полного удаления Cl^-, или Br^-, или I^-, обрабатывают 10%-ной H_2SO_4 для растворения избытка Zn, промывают водой до полного удаления SO_4^{2-} и сушат при 80—100 °С.

Выход почти 100%.

б) Размешивают 500 г влажного галогенида серебра в 500 мл горячей воды. Полученную жидкую кашицу переносят в фарфоровый стакан, снабженный механической мешалкой, приливают (*под тягой*) раствор 300 г NaOH в 750 мл воды и при 35—40 °С вводят при непрерывном перемешивании 250 г 40%-ного формальдегида.

Смесь перемешивают 2—3 ч, добавляют еще 200 мл формальдегида и постепенно в течение 2 ч повышают температуру до 55—70 °С. Выпавший осадок серебра отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 1 л горячей воды, затем 500 мл 2%-ной H_2SO_4, 500 мл 2%-ного NH_4OH и, наконец, горячей водой до удаления Cl^-. Промытый металл сушат при 40—50 °С.

Выход 100%.

4. *Из азотнокислого серебра.* Весьма чистый металл можно получить электролизом насыщенного при 25 °С раствора трижды перекристаллизованного $AgNO_3$. Электролиз проводят с полированными графитовыми электродами, помещенными в мешочки из бязи на расстоянии 2 см друг от друга, при напряжении 3В и плотности тока 0,006 А/см². Осадок Ag снимают с катода и сплавляют в фарфоровом тигле.

5. *Из серебряных остатков (лабораторных, фотографических и др.).* а) Остатки кипятят с гранулированным Zn в присутствии соляной кислоты, нерастворившиеся гранулы Zn извлекают фарфоровым шпателем. Восстановившееся серебро промывают декантацией водой, растворяют в HNO_3, затем соляной кислотой осаждают AgCl и соль восстанавливают, как указано выше (см. п. 3).

б) Остатки выпаривают досуха и сухую массу кипятят (*под тягой*) с HCl (пл. 1,19) и $KClO_3$ до прекращения выделения хлора. Осадку AgCl дают осесть, затем тщательно промывают водой декантацией и восстанавливают, как указано выше (см. п. 3).

в) Для выделения серебра из фотографических остатков (фиксажные ванны) добавляют NH_4OH до появления запаха NH_3 и действуют небольшим избытком $(NH_4)_2S$ или Na_2S. После отстаивания жидкость сливают, осадок Ag_2S отсасывают на воронке Бюхнера, промывают горячей водой, сушат и прокаливают при 950 °С, добавив 1—2 г безводной буры. Для удаления буры гранулы металла кипятят с водой *.

6. *Приготовление молекулярного серебра.* В основе получения лежит так называемый метод внутреннего электролиза; на катоде Ag^+ восстанавливается до металла:

$$AgCl + e^- = Ag\downarrow + Cl^-$$

Хорошо промытую соль AgCl помещают в батарейный стакан, заливают водой и опускают туда мелкопористую глиняную пробирку, содержащую воду и несколько палочек металлического цинка. В слой погружают AgCl кусок платиновой жести и соединяют платиновой проволокой жесть с цинком, замыкая тем самым цепь. Для ускорения процесса электролиза к воде в пробирке прибавляют несколько капель HCl, за несколько дней можно переработать до 250 г AgCl. При помощи сифона уровень жидкости внутри пробирки поддерживают ниже уровня раствора в стакане и этим до минимума уменьшают диффузию $ZnCl_2$ из пробирки.

Серый порошок Ag, выделяющийся на дне стакана, промывают водой, затем NH_4OH для удаления следов невосстановившегося AgCl и, наконец, этиловым спиртом и диэтиловым эфиром. Промытый металл сушат в вакуум-эксикаторе над конц. H_2SO_4, затем при 150 °С.

---

* Ag_2S можно также переработать на $AgNO_3$ растворением в HNO_3, см. Лапин Н. Н., ЖАХ, 1949, т. 4, № 6, с. 369.

СЕРЕБРО АЗОТИСТОКИСЛОЕ (СЕРЕБРО НИТРИТ)

Argentum nitrosum — Silver nitrite — Silbernitrit

$AgNO_2$ Мол. в. 153,88

Свойства

Очень тонкие светло-желтые (почти белые) игольчатые кристаллы ромбической системы. Пл. 4,453 г/см³. Реактив чернеет под влиянием света и воздуха вследствие образования $AgNO_3$ и Ag. При 140 °С разлагается.

Мало растворим в воде (0,32% при 20 °С; ПР = $1{,}6\cdot10^{-4}$ при 25 °С), хорошо растворим в NH_4OH, растворах нитритов и ацетонитриле.

Приготовление

Сливают теплые растворы 118 г $AgNO_3$ в 550 мл воды и 50 г $NaNO_2$ в 500 мл воды. Выпавший осадок $AgNO_2$ промывают декантацией водой, сушат при 100 °С, оберегая от дневного света, и переносят в темную банку.

Выход 100 г (95%).

СЕРЕБРО АЗОТНОКИСЛОЕ (СЕРЕБРО НИТРАТ)

Argentum nitricum — Silver nitrate — Silbernitrat, Höllenstein

$AgNO_3$ Мол. в. 169,87

Свойства

Бесцветные пластинчатые кристаллы ромбической системы, пл. 4,352 г/см³. Т. пл. 212 °С, при температуре красного каления реактив разлагается. Не изменяется под действием света, если не присутствуют органические вещества; в противном случае чернеет (по этой причине оставляет черные пятна на руках, материи и т. д.).

Реактив хорошо растворим в воде (68,3% при 20 °С) и глицерине, растворим в этиловом, метиловом и изопропиловом спиртах, труднее в ацетоне и бензоле. Очень хорошо растворим в бензонитриле. Почти нерастворим в конц. HNO_3.

Азотнокислое серебро *ядовито*.

Приготовление

1. *Из «банковского» серебра (пробы 999).* а) Стружки серебра (60 г) постепенно вносят (*под тягой*) в нагретый до 50 °С раствор 43 мл HNO_3 (х. ч., пл. 1,40) в 45 мл воды. После полного растворения жидкость фильтруют, фильтрат упаривают до образования кристаллической пленки и охлаждают при перемешивании. Выпавшие кристаллы $AgNO_3$ отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 2 раза ледяной водой. Маточный раствор вместе с промывными водами упаривают и кристаллизуют, как указано выше. Обе фракции кристаллов смешивают, сушат при 110 °С и помещают в темную банку.

Выход 95 г (90%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

Маточный раствор после второй кристаллизации может содержать примесь Cu и для получения из него $AgNO_3$ раствор предварительно следует подвергнуть специальной очистке (см. ниже).

б) Вносят 60 г порошка Ag в смесь 50 мл 30%-ной H_2O_2 и 20 мл HNO_3 (х. ч., пл. 1,40), полное растворение заканчивается через 10 мин *. Дальнейшую работу проводят, как указано в п. а.

---

* Амарян А. П. и др. Авт. свид. 120327, 4/V 1959 г.; РЖХ, 1960, № 21, 85414.

2. *Из сплавов, содержащих медь.* а) Препарат квалификации ч. д. а. можно получить из сплавов, содержащих несколько процентов Cu, следующим образом. Сплав растворяют (*под тягой*) в 20—40%-ной HNO_3 до насыщения. Отбирают некоторый объем раствора * и раствором KOH осаждают Ag_2O [с примесью $Cu(OH)_2$]. Осадок промывают водой и смешивают с остальной частью раствора, при этом вся медь, содержащаяся в растворе, выпадает в виде $Cu(OH)_2$, а Ag_2O из осадка переходит в раствор:

$$Ag_2O + Cu(NO_3)_2 + H_2O = Cu(OH)_2\downarrow + 2AgNO_3$$

Смесь фильтруют, фильтрат упаривают и кристаллизуют $AgNO_3$, как описано выше в п. 1.

Для использования Ag_2O, частично оставшегося в осадке вместе с $Cu(OH)_2$, осадок обрабатывают соляной кислотой; полученную соль AgCl восстанавливают в металлическое серебро действием Zn (см. разд. «Серебро», приготовление п. 3).

б) Из сплавов, более бедных серебром, но в которых все же Ag больше, чем Cu, $AgNO_3$ реактивной квалификации можно получить следующим образом.

Сплав растворяют (*под тягой*) в HNO_3, фильтруют, фильтрат упаривают и кристаллизуют, как обычно. Кристаллы $AgNO_3$, содержащие $Cu(NO_3)_2$, промывают водой или, в случае значительных количеств меди, 5—10%-ной HNO_3. Промытые кристаллы перекристаллизовывают из горячей воды. Промывные воды, содержащие $AgNO_3$, можно использовать при повторной работе для промывки кристаллов.

Выход низкий (из-за потерь при кристаллизации).

в) Препарат, полученный из сплавов, в которых меди больше, чем серебра, нуждается в дополнительной очистке.

Промытые водой или 5—10%-ной HNO_3 кристаллы $AgNO_3$, содержащие $Cu(NO_3)_2$, плавят в платиновой чашке 1 ч при 290—300 °C. При этом $Cu(NO_3)_2$ разлагается, оставляя CuO, а $AgNO_3$ почти не изменяется. После охлаждения сплавленную массу растворяют в воде и отфильтровывают CuO. Фильтрат подкисляют HNO_3 и упаривают до кристаллизации.

г) При использовании сплавов, очень бедных серебром (до 30%), сплав растворяют (*под тягой*) в HNO_3, осаждают соляной кислотой AgCl и после промывки соль восстанавливают до металла (см. разд. «Серебро», приготовление п. 3); чистое серебро для перевода в $AgNO_3$ растворяют в HNO_3.

СЕРЕБРО БРОМИСТОЕ (СЕРЕБРО БРОМИД)

Argentum bromatum　　Silver bromide　　Silberbromid

AgBr　　Мол. в. 187,78

Свойства

Желтовато-белый порошок, пл. 6,453 г/см³ при 25 °C. При 430 °C плавится в красноватую жидкость. Почти нерастворим в воде ($1,65 \cdot 10^{-6}$% при 25 °C, ПР = $5,3 \cdot 10^{-13}$ при 25 °C) и разбавленных кислотах. Мало растворим в NH_4OH (0,4% в 10%-ном NH_4OH при 20 °C) и пиперидине.

Бромистое серебро чувствительно к свету.

Приготовление

Работу следует проводить при искусственном освещении.

В нагретый до 50 °C раствор 54,4 г $AgNO_3$ в 520 мл воды приливают теплый раствор 40 г KBr в 160 мл воды. Осадок AgBr отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой, сушат на водяной бане и переносят в темную банку.

Выход 60 г (100%).

* Для определения этого объема (в % от всего объема раствора) можно воспользоваться следующим эмпирическим правилом: процентное содержание Cu в сплаве умножают на 3.

СЕРЕБРО ДВУХРОМОВОКИСЛОЕ (СЕРЕБРО БИХРОМАТ)

Argentum bichromatum　　Silver bichromate　　Silberbichromat

$Ag_2Cr_2O_7$　　Мол. в. 431,73

Свойства

Блестящие красные кристаллы в виде листочков ромбической системы. Пл. 4,77 г/см³. Реактив очень мало растворим в воде (0,0083% при 15 °C; ПР = $1 \cdot 10^{-10}$ при 25 °C); при кипячении с водой образует Ag_2CrO_4, при охлаждении снова осаждаются кристаллы $Ag_2Cr_2O_7$. Хорошо растворим в HNO_3 и NH_4OH.

Приготовление

$Ag_2Cr_2O_7$ реактивной чистоты можно получить по обменной реакции:

$$2AgNO_3 + K_2Cr_2O_7 = Ag_2Cr_2O_7\downarrow + 2KNO_3$$

В кипящий раствор 34 г $AgNO_3$ (х. ч.) в 340 мл воды приливают нагретый до кипения раствор 30 г $K_2Cr_2O_7$ (х. ч.) и 80 мл HNO_3 (х. ч., пл. 1,40) в 820 мл воды. Смесь медленно охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством холодной воды и сушат в эксикаторе над конц. H_2SO_4.

Выход 40 г (93%).

СЕРЕБРО ИОДИСТОЕ (СЕРЕБРО ИОДИД)

Argentum jodatum　　Silver iodide　　Silberjodid
Jodsilber

AgI　　Мол. в. 234,77

Свойства

Светло-желтый аморфный порошок, пл. 5,67 г/см³. При 556,8 °C плавится в желтую жидкость, которая при более высокой температуре приобретает красно-бурый цвет. Т. кип. 1506 °C. Почти нерастворим в воде ($2,1 \cdot 10^{-7}$%. ПР = $8,3 \cdot 10^{-17}$ при 25 °C), NH_4OH (0,04% в 10%-ном NH_4OH) и разбавленных кислотах. Растворим в концентрированных растворах KI, $Na_2S_2O_3$ и в метиламине.

Иодистое серебро чувствительно к свету.

Приготовление

Работу следует проводить при красном свете.

Препарат можно получить по обменной реакции:

$$AgNO_3 + KI = AgI\downarrow + KNO_3$$

В теплый (50 °C) раствор 50 г $AgNO_3$ в 50 мл воды приливают нагретый до 50 °C раствор 47,5 г KI в 95 мл воды. Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера, тщательно промывая водой, сушат на водяной бане и переносят в темную банку.

Выход 68 г (98%).

СЕРЕБРО ОКИСЬ

Argentum oxydatum — Silver oxide — Silberoxid

AgO_2 Мол. в. 231,74

Свойства

Коричневый порошок, после сушки (при 60—80 °C) почти черный. Пл. 7,14 г/см³ при 16,6 °C. Выше 100 °C разлагается. Окись серебра несколько растворима в воде (0,0013% при 20 °C), реакция раствора щелочная. Сухой и влажный препарат при хранении в темноте устойчив, на свету постепенно разлагается на Ag и O_2. Формальдегид в присутствии щелочи восстанавливает Ag_2O до металлического серебра.

Приготовление

Окись серебра реактивной чистоты можно получить при действии сильных щелочей на соли Ag^+:

$$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$$

В концентрированный раствор 500 г $AgNO_3$ (х. ч.) приливают раствор 125 г NaOH (х. ч.) в 1125 мл воды. Выпавший осадок промывают декантацией водой, освобожденной от растворенного CO_2, (для этого через воду длительное время пропускают свободный от CO_2 воздух), затем отсасывают на воронке Бюхнера; весьма желательно еще влажную массу для ускорения сушки подвергнуть центрифугированию. Для сушки препарат переносят в колбу с двумя отводными трубками, одну из которых соединяют с водоструйным насосом, а через другую, доходящую до поверхности Ag_2O, подают сухой, свободный от CO_2 воздух. Колбу помещают в нагретую до 85—88 °C водяную баню и, включив насос, просасывают через колбу воздух; сушка заканчивается через 3 суток.

Выход 340 г (почти 100%).

СЕРЕБРО СЕРНОКИСЛОЕ (СЕРЕБРО СУЛЬФАТ)

Argentum sulfuricum — Silver sulphate — Silbersulfat

Ag_2SO_4 Мол. в. 311,80

Свойства

Мелкие кристаллы ромбической системы, пл. 5,45 г/см³. Т. пл. 660 °C, при 1085 °C реактив разлагается. Хорошо растворим в NH_4OH, мало растворим в воде (0,79% при 20 °C, ПР = $7{,}7 \cdot 10^{-5}$), нерастворим в этиловом спирте. Хорошо растворяется в конц. H_2SO_4, но снова выпадает при разбавлении раствора водой.

Приготовление

В раствор 34 г $AgNO_3$ (ч. д. а.) в 20 мл горячей воды приливают отфильтрованный горячий раствор 13,2 г $(NH_4)_2SO_4$ (ч. д. а.) в 20 мл воды. Выпавший при охлаждении осадок Ag_2SO_4 отсасывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой и сушат.

Выход 28 г (89%) препарата квалификации ч.

СЕРЕБРО ФТОРИСТОЕ (СЕРЕБРО ФТОРИД)

Argentum fluoratum — Silver fluoride — Silberfluorid

AgF Мол. в. 126,87
$AgF \cdot 2H_2O$ Мол. в. 162,90

Свойства

Безводный реактив — желтые кристаллы, пл. 5,852 г/см³ при 12,5 °C. Т. пл. 435 °C.

Гидрат $AgF \cdot 2H_2O$ — бесцветные кристаллы кубической системы, расплывающиеся во влажном воздухе. При длительном выдерживании над конц. H_2SO_4, особенно в вакууме, теряет воду и HF, при этом реактив чернеет вследствие выделения Ag и частично (с поверхности) превращается в основную соль. Хорошо растворим в воде (40% при 20 °C).

Приготовление

Фтористое серебро можно получить, обрабатывая окись серебра фтористоводородной кислотой:

$$Ag_2O + 2HF = 2AgF + H_2O$$

Работу следует проводить под тягой!

В серебряной чашке растворяют при нагревании 41 г 40%-ной HF в 160 мл воды и в раствор постепенно вносят растертую кашицу 70 г Ag_2O в 100 мл воды, следя, чтобы реакция раствора все время оставалась кислой (на конго). Раствор упаривают на водяной бане до начала кристаллизации и охлаждают. Кристаллы отсасывают через бумажный фильтр, который укладывают в парафинированную воронку Бюхнера, и без сушки переносят в банку.

Выход 91 г (90%).

В качестве исходного сырья можно взять свежевосстановленное рыхлое металлическое серебро и окислить его до Ag_2O перекисью водорода *.

СЕРЕБРО ХЛОРИСТОЕ (СЕРЕБРО ХЛОРИД)

Argentum chloratum — Silver chloride — Silberchlorid, Chlorsilber

AgCl Мол. в. 143,32

Свойства

Белый аморфный порошок, пл. 5,56 г/см³. Т. пл. 455 °C, расплавленная соль при охлаждении застывает в роговидную массу. Т. кип. 1559 °C. Реактив практически нерастворим в воде (0,00089%, ПР = $1{,}78 \cdot 10^{-10}$ при 25 °C) и разбавленных кислотах, значительно растворим при кипячении в конц. HCl, несколько растворим в крепких растворах NaCl и NH_4Cl, хорошо растворим в NH_4OH.

Хлористое серебро светочувствительно.

Приготовление

В раствор $AgNO_3$ (ч. д. а.) приливают раствор соляной кислоты или NaCl (ч. д. а.) до прекращения выделения осадка. Соль отфильтровывают, промывают водой, сушат в темноте при 80—90 °C и переносят в темную банку.

Получают препарат реактивной чистоты.

---

* Талипов Ш. Т., Абдуллаев Д. А. Труды Среднеазиатского ун-та. Ташкент, 1953, т. 5, № 40, с. 65.

22 Заказ 812

СЕРЕБРО ХРОМОВОКИСЛОЕ (СЕРЕБРО ХРОМАТ)

Argentum chromicum	Silver chromate	Silberchromat

Ag_2CrO_4 Мол. в. 331,73

Свойства

Красный порошок, пл. 5,625 г/см³. Очень мало растворим в воде (2,5—3,0 · 10^{-3}%, ПР = 1,1 · 10^{-12} при 20 °С), растворим в HNO_3 и NH_4OH. В ледяной CH_3COOH нерастворим, растворяется в разб. CH_3COOH (растворимость зависит от концентрации кислоты).

Приготовление

В раствор 100 г K_2CrO_4 в 400 мл воды медленно вливают при перемешивании раствор 170 г $AgNO_3$ в 600 мл воды. Жидкость декантируют, осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат при 80—90 °С. Выход 162 г (97,5%).

СЕРОВОДОРОД

Acidum sulfuratum Hydrogenium sulfuratum	Hydrosulfuric acid, Hydrogen sulfide, Sulfurated hydrogen	Schwefelwasserstoff

H_2S Мол. в. 34,08

Свойства

Бесцветный газ с отвратительным запахом тухлых яиц. При горении образует SO_2 и H_2O (при недостатке воздуха образуется S и H_2O). Смесь H_2S с воздухом *при зажигании взрывает!* При нормальных условиях 1л газа весит 1,53922 г. Т. пл. —82,9, т. кип. —60,8 °С. При 15—16 бар и комнатной температуре сгущается в подвижную жидкость, пл. 0,964 г/см³ при —60 °С. Твердый H_2S — белая кристаллическая масса, тяжелее жидкого сероводорода.

Растворим в воде (2,91 л в 1 л воды при 20 °С) и этиловом спирте. Раствор сероводорода в воде (сероводородная вода) является очень слабой двухосновной кислотой, окрашивающей лакмусовую бумажку в красный цвет. Константы диссоциации $K_1 = 8,9 \cdot 10^{-8}$ и $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-13}$ при 25 °С. Соприкасаясь с воздухом, сероводородная вода постепенно мутнеет, выделяя серу. Чтобы задержать разложение рекомендуется в сероводородную воду добавлять 2% сахара или 1% салициловой кислоты.

Сероводород — *сильный яд*. Незначительные концентрации его раздражающе действуют на дыхательные пути, глаза и вызывают головную боль. Концентрации 1 мг/л и выше *опасны для жизни*.

Приготовление газообразного H_2S

Работу следует проводить под тягой.

1. Обычный лабораторный способ получения H_2S основан на действии 20%-ной соляной или 25%-ной серной кислоты на сернистое железо:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S\uparrow$$

Реакцию удобно проводить в аппарате Киппа.

Для очистки сероводорода от AsH_3, являющегося обычной примесью, газ пропускают через 4 промывные склянки, содержащие последовательно 8%-ный, 5%-ный, 2,5%-ный растворы соляной кислоты и дистиллированную воду.

Склянки соединяют стеклянными трубками, используя корковые, а не резиновые пробки, и ставят в нагретую до 60—70 °С водяную баню. Трубка, подводящая газ, должна быть из черной невулканизованной резины.

Другой способ очистки газа от AsH_3 состоит в следующем. Сероводород, высушенный над $CaCl_2$ или P_2O_5, пропускают через U-образную трубку со смесью сухого иода со стеклянной ватой (иод поглощает AsH_3, образуя AsI_3). Далее газ пропускают через склянку с водой и затем, если нужно, сушат над P_2O_5. Серную кислоту применять для сушки нельзя, так как она окисляет H_2S.

Для очистки от кислорода H_2S рекомендуют пропускать через раствор хлористого хрома $CrCl_2$, для очистки от CO_2 — через известковую воду.

Собирать H_2S в газометр, наполненный теплой (для уменьшения растворимости газа) водой, нецелесообразно, так как меньшая растворимость H_2S в горячей воде с избытком компенсируется большой скоростью растворения газа. Холодная вода за 30 мин поглощает 0,2—0,3 мл H_2S на 1 см² поверхности соприкосновения. Лучше собирать H_2S в газометре, заполненном водой, покрытой парафиновым маслом слоем 5—10 мм *. Газ вводят через газоотводную трубку, одновременно с той же скоростью воду выливают из газометра через нижний тубус. Равные скорости тока газа и слива воды контролируют водяным манометром, включенным в газоподводящую линию.

2. Удобен способ получения H_2S из сернистого натрия:

$$Na_2S + 2HCl = 2NaCl + H_2S\uparrow$$

В двугорлую склянку помещают Na_2S (техн.) и медленно по каплям прибавляют из капельной воронки 5—10%-ную HCl, часто вращая склянку для более равномерного смешения. Прибавлять сразу значительные количества кислоты нельзя, так как это может вызвать выбрасывание пробок и иногда даже разрыв склянки. Очистку газа проводят, как указано в п. 1.

Для получения большого количества H_2S применяют особый генератор **.

3. Очень чистый H_2S получается при постепенном приливании воды к сернистому алюминию:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3 + 3H_2S\uparrow$$

Процесс удобно проводить в приборе, схема которого приведена на рис. 6 (см. стр. 35).

4. Для эпизодического получения небольших количеств H_2S можно рекомендовать следующий метод ***.

Перемешивают 25 г расплавленного парафина с 15 г серного цвета до получения однородной массы, затем вносят 7 г кизельгура (или трепела) и охлаждают. Когда масса охладится до 30—40 °С, из нее формуют лепешку толщиной около 20 мм и, не давая охладиться, с помощью трубки или подходящего пробочного сверла вырезают из нее «стержни» диаметром около 6 мм (масса около 0,5 г). Такой кусочек помещают между прокладками из ваты в пробирку, укрепленную наклонно в штативе, и нагревают до ~170 °С.

Выделяется ~120 мг H_2S (свыше 300 см³) чистотой 97—98%.

Приготовление сероводородной воды

Газообразный H_2S пропускают (*под тягой*) через промывалку с небольшим количеством воды, затем через сосуд с водой, охлаждаемой смесью воды со льдом, и через контрольную промывалку с водой (через нее должен проходить один пузырек газа приблизительно через 2 с). Насыщение проводят 15—25 мин.

---

* Карякин Ю. В., ЖПХ, 1938, т. 11, с. 1579.

** Порхунов В. Д. Зав. лаб., 1933, т. 2, № 5, с. 46.

*** Seel F. Angew. Chem. 1956, т. 68, № 24, с. 789; см. также РЖХ, 1957, № 14, с. 482, 38.

Рекомендуется всегда пользоваться свежеприготовленной сероводородной водой. Если необходимо сохранить раствор H_2S, его наливают в склянку возможно полнее, плотно закрывают пробкой и заливают ее парафином. При хранении в холодном, защищенном от света месте сероводородная вода не изменяется в течение длительного времени.

СЕРОУГЛЕРОД

Carboneum sulfuratum	Carbon disulphide	Schwefelkohlenstoff

CS_2 Мол. в. 76,14

Свойства

Бесцветная подвижная сильно преломляющая свет жидкость с эфирным запахом. Продажный CS_2 обладает крайне неприятным запахом (гнилой редьки). Пл. 1,261 г/см³. Т. пл. —112,1, т. кип. 46,26 °С.

Растворяет иод, бром, серу, жиры, воск, гуттаперчу, смолы, каучук, камфору, белый фосфор. Смешивается с абсолютным этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, бензолом, хлороформом, четыреххлористым углеродом, эфирными и жирными маслами. Растворим в растворах едких щелочей и сульфидов щелочных металлов (с образованием тиоуглекислых солей), мало растворим в воде (0,179% при 20 °С). Пары CS_2 поглощаются иодом, парафином, раствором брома в KBr и особенно хорошо льняным маслом, если последним смазана поверхность стеклянной трубки.

При действии хлора разлагается:

$$CS_2+3Cl_2=S_2Cl_2+CCl_4$$

Несколько разлагается на солнечном свету, при этом приобретает неприятный запах, свойственный продажному CS_2.

Крайне огнеопасен, воспламеняется даже от горячих предметов (т. воспл. 232 °С). Пары CS_2 с воздухом или кислородом при поджигании взрывают. Сероуглерод *чрезвычайно ядовит.*

Очистка

Перегонку CS_2 следует проводить под тягой на водяной бане, разогреваемой в другой комнате.

1. В CS_2 (техн.) вносят безводную $CuSO_4$, на 80 мл CS_2 берут 2—3 г $CuSO_4$ и взбалтывают. Когда осядет почерневший порошок и исчезнет неприятный запах, CS_2 декантируют. Для получения совершенно чистого препарата его перегоняют над безводной $CuSO_4$.

2. Взбалтывают * 300 мл CS_2 с 5—6 мл ртути в течение 30 мин, затем обрабатывают 1%-ным раствором $KMnO_4$ (порциями по 50 мл) около 15 мин, пока водный слой не будет иметь ясно заметной вишневой окраски.

CS_2 отфильтровывают через сухой фильтр, добавляют 30 г $CaCl_2$ и кипятят 30 мин с обратным холодильником на водяной бане. Затем CS_2 перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 46—48 °С.

СОЛЬ МОРА [АММОНИЙ-ЖЕЛЕЗО(II) СЕРНОКИСЛОЕ, АММОНИЙ-ЖЕЛЕЗО(II)СУЛЬФАТ]

Ferro-ammonium sulfuricum	Ferrous ammonium sulphate Mohr's salt	Ferroammonium sulfat Mohrsches Salz

$FeSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot 6H_2O$ Мол. в. 392,14

Свойства

Прозрачные синевато-зеленые кристаллы моноклинной системы, пл. 1,864 г/см³. Соль устойчива при хранении. Около 100 °С теряет кристаллизационную воду. Хорошо растворима в воде (15,3% при 0 °С).

Приготовление

Растворяют отдельно 139 г $FeSO_4\cdot 7H_2O$ (ч.) и 66 г $(NH_4)_2SO_4$ (ч.) в возможно малых количествах воды. Оба раствора нагревают до 60—70 °С, сливают вместе в фарфоровую чашку и, подкислив 1 мл H_2SO_4 (х. ч., пл. 1,84), охлаждают при непрерывном перемешивании. На следующий день выпавший мелкокристаллический порошок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 50%-ным этиловым спиртом, отжимают между листами фильтровальной бумаги и сушат в прохладном месте, пока кристаллы не перестанут приставать к стеклянной палочке.

Выход 135—140 г (69—72%). Упариванием маточного раствора до плотности 1,36 можно получить еще 30 г соли. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

СТРОНЦИЙ АЗОТНОКИСЛЫЙ (СТРОНЦИЙ НИТРАТ)

Strontium nitricum	Strontium nitrate	Strontiumnitrat

$Sr(NO_3)_2$ Мол. в. 211,63

$Sr(NO_3)_2\cdot 4H_2O$ Мол. в. 283,69

Свойства

Безводный реактив — прозрачные октаэдрические кристаллы, пл. 2,93 г/см³. При нагревании соль растрескивается и при 645 °С плавится, разлагаясь на SrO и $Sr(NO_2)_2$. Реактив хорошо растворим в воде (41,5% при 20 °С), нерастворим в этиловом спирте.

При кристаллизации из холодного раствора (ниже 31,3 °С) выпадают кристаллы моноклинной системы $Sr(NO_3)_2\cdot 4H_2O$, быстро выветривающиеся на воздухе и теряющие воду при 100 °С; пл. 2,25 г/см³.

Очистка

Препарат, соответствующий реактиву квалификации ч. д. а., можно получить из технического продукта очисткой от Ba^{2+}.

1. Для удаления примеси Ba^{2+} осаждают соль $BaCrO_4$ двухромовокислым аммонием, избыток $Cr_2O_7^{2-}$ восстанавливают формальдегидом и Cr^{3+} осаждают водным аммиаком:

$$2Ba(NO_3)_2+(NH_4)_2Cr_2O_7+2NH_4OH=2BaCrO_4\downarrow+4NH_4NO_3+H_2O$$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7+3HCHO+6HNO_3=2HCOONH_4+2Cr(NO_3)_3+HCOOH+4H_2O$$

$$Cr(NO_3)_3+3NH_4OH=Cr(OH)_3\downarrow+3NH_4NO_3$$

В очищаемом продукте необходимо предварительно определить содержание Ba^{2+}. В приведенной методике количества реактивов указаны для продукта, содержащего 1,5% Ba^{2+}.

В горячий раствор 500 г $Sr(NO_3)_2$ (техн.) в 4 л воды приливают тонкой струей при перемешивании раствор 7,5 г $(NH_4)_2Cr_2O_7$ в 300 мл воды, содержащей 2,5 мл NH_4OH (пл. 0,91). Смесь нагревают 1 ч и оставляют на ночь.

На следующий день осадок $BaCrO_4$ отфильтровывают. Фильтрат нагревают до 75—80 °С, подкисляют его 12 мл HNO_3 (пл. 1,40), затем добавляют 35 мл 40%-ного формальдегида до полного восстановления $Cr_2O_7^{2-}$ (переход оранжевой окраски раствора в синюю). После этого приливают 25 мл NH_4OH (пл. 0,91) и отфильтровывают выпавший осадок $Cr(OH)_3$. Фильтрат упаривают до плотности 1,45 и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и слегка сушат между листами фильтровальной бумаги. Маточный раствор упаривают и кристаллизуют. Содержание Ba^{2+} в очищенном препарате не превышает 0,02%.

2. Другой метод основан на меньшей растворимости $BaSO_4$ (ПР = 1 × 10^{-10}) по сравнению со $SrSO_4$ (ПР = 2,8 · 10^{-7}), благодаря чему $BaSO_4$ выпадает при осаждении раньше, чем $SrSO_4$.

В горячий раствор 600 г $Sr(NO_3)_2$ (техн.) в 1200 мл воды очень медленно приливают раствор 20 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) в 200 мл воды. Для проверки полноты осаждения Ba^{2+} к 5 мл отфильтрованного раствора добавляют в избытке CH_3COONa, 2—3 капли CH_3COOH и 1 мл раствора $K_2Cr_2O_7$; при полном осаждении $BaSO_4$ в пробе не должна появляться муть. После отстаивания смесь фильтруют и фильтрат упаривают и кристаллизуют, как указано в п. 1.

СТРОНЦИЙ ГИДРООКИСЬ

Strontium oxydatum hydricum | Strontium hydroxide | Strontiumhydroxid

$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ Мол. в. 265,77

Свойства

Бесцветные кристаллы тетрагональной системы, пл. 1,9 г/см³. При нагревании гидрат плавится и выше 100 °С медленно теряет кристаллизационную воду. На воздухе жадно поглощает CO_2, переходя в $SrCO_3$. Реактив мало растворим в воде (0,81% безводной соли при 20 °С).

Приготовление

Препарат можно получить осаждением из солей Sr^{2+} раствором щелочи:

$$SrCl_2 + 2NaOH = Sr(OH)_2\downarrow + 2NaCl$$

В насыщенный раствор $SrCl_2$ или $Sr(NO_3)_2$ (ч. д. а.) приливают 25%-ный раствор NaOH (х. ч.), не содержащий CO_3^{2-} (приготовление см. в разд. «Натрий гидроокись», п. 3—5), до полного осаждения $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Кристаллы быстро отсасывают на воронке Бюхнера, промывают холодной водой, не содержащей CO_2, и перекристаллизовывают из горячей воды.

Выход 60—70%. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

СТРОНЦИЙ СЕРНИСТЫЙ (СТРОНЦИЙ СУЛЬФИД)

Strontium sulfuratum | Strontium sulphide | Strontiumsulfid

SrS Мол. в. 119,68

Свойства

Светло-серый или желтоватый порошок или кристаллы кубической системы. Пл. 3,70 г/см³ при 15 °С. Т. пл. около 2000 °С. Реактив мало растворим в воде.

Приготовление

Препарат реактивной чистоты можно получить при взаимодействии гидроокиси стронция с сероводородом *:

$$Sr(OH)_2 + H_2S = SrS + 2H_2O$$

* Варшавский В. Л. В кн.: Передовые методы производства химических реактивов. Л., Госхимиздат, 1956, 52 с. См. с. 17.

В фарфоровой чашке нагревают $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ при 200 °С 1—2 ч для обезвоживания. Полученный продукт просеивают, собирая частицы, крупнее 0,5 мм $Sr(OH)_2$ загружают в вертикально поставленную стеклянную трубку, служащую реактором, и через трубку пропускают (*под тягой*) H_2S (реакция сопровождается разогреванием). Газ пропускают до полного охлаждения реактора. Полученный препарат для очистки от полисульфидов SrS_n переносят на воронку Бюхнера, промывают этиловым спиртом и диэтиловым эфиром [при загрузке 100 г обезвоженного $Sr(OH)_2$ расходуется 150 мл спирта и 70 мл эфира] и тщательно отсасывают. Порошок SrS отжимают, рассыпают тонким слоем на бумаге, сушат на воздухе 5 мин и сразу же запаивают в стеклянные ампулы.

Препарат содержит ~86% SrS.

СТРОНЦИЙ УГЛЕКИСЛЫЙ (СТРОНЦИЙ КАРБОНАТ)

Strontium carbonicum | Strontium carbonate | Strontiumkarbonat

$SrCO_3$ Мол. в. 147,63

Свойства

Белый порошок, состоящий из бесцветных кристаллов ромбической системы. Пл. 3,70 г/см³. При 929 °С переходит в гексагональную модификацию. Т. пл. 1497 °С (под давлением CO_2 60 бар). При нагревании распадается на SrO и CO_2 (давление CO_2 достигает 760 мм рт. ст. при 1211 °С).

Реактив почти нерастворим в воде (ПР = 1,1 · 10^{-10}), хорошо растворим в кислотах.

Приготовление*

1. Препарат можно получить, осаждая его из раствора гидроокиси стронция двуокисью углерода:

$$Sr(OH)_2 + CO_2 = SrCO_3\downarrow + H_2O$$

В раствор $Sr(OH)_2$ пропускают чистый CO_2 до прекращения выпадения осадка $SrCO_3$. Затем смесь кипятят 30 мин для разложения частично образовавшегося $Sr(HCO_3)_2$. Осадок $SrCO_3$ отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат при 150—250 °С.

Выход ~100%.

2. Для очистки ** технического углекислого стронция от примеси $BaCO_3$ переводят Ba^{2+} в раствор гидроокисью стронция:

$$BaCO_3 + Sr(OH)_2 = SrCO_3\downarrow + Ba(OH)_2$$

Перемешивают 20 г $SrCO_3$ 3 ч при 95—97 °С с раствором $Sr(OH)_2$ (1,4 г/л), объем раствора берут с таким расчетом, чтобы содержание $Sr(OH)_2$ в реакционной смеси составляло двукратное количество относительно стехиометрического [ориентировочный расход 13 г $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ на 1 кг $SrCO_3$ (техн.)]. Осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой и сушат при 100 °С.

Полученный препарат содержит ~57% SrO и не более 0,03% BaO.

* О получении $SrCO_3$ ос. ч. с содержанием Fe, Mn и тяжелых металлов менее 1 · 10^{-5}% см. Ангелов И. И., Хаинсон С. И.. Труды ИРЕА. 1956, т. 21, с. 93.

** Коленкова М. А., Пазухин В. А., Мотина А. Г. ЖПХ 1966, т. 39, № 8, с. 1681.

СТРОНЦИЙ ХЛОРИСТЫЙ (СТРОНЦИЙ ХЛОРИД)

Strontium chloratum   Strontium chloride   Strontiumchlorid

$SrCl_2 \cdot 6H_2O$ Мол. в. 266,62

Свойства

Длинные прозрачные игольчатые кристаллы гексагональной системы, пл. 1,933 г/см³. Расплываются во влажном воздухе. При 61,5 °С реактив переходит в дигидрат $SrCl_2 \cdot 2H_2O$, при 100 °С полностью обезвоживается и при 873 °С сплавляется в стекловидную массу, пл. 3,052 г/см³. Т. кип. 1250 °С. Хорошо растворим в воде (35% безводной соли при 20 °С), растворим в этиловом спирте.

Приготовление

1. Препарат реактивной чистоты можно получить, исходя из технических продуктов, по реакции:

$$SrCO_3 + 2HCl = SrCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

Промывают 100 г $SrCO_3$ (техн.) декантацией водой до удаления SO_4^{2-} (проба с $BaCl_2$), затем приливают 5—6 л воды и соляную кислоту (техн.) до прекращения выделения CO_2 (избегая избытка). Затем добавляют $SrCO_3$ до полной нейтрализации HCl, приливают 2—4 мл 30%-ной H_2O_2 и реакционный раствор нагревают, при этом выпадает $Fe(OH)_3$.

Раствор фильтруют. В фильтрат вносят 4 мл HCl (х. ч., пл. 1,19) и упаривают на водяной бане до плотности 1,48—1,50 (при 15 °С). Выпавшие при охлаждении кристаллы $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера, промывают малым количеством холодной воды, сушат при 40—50 °С и переносят в банку с притертой пробкой. Маточный раствор подвергают дальнейшему упариванию и кристаллизации.

Выход достигает 80%. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. Для получения препарата квалификации «спектрально чистый, без Ba, Ca и Mg» реактив $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ подвергают специальной очистке. Работу следует проводить в тщательно промытых сосудах, пользуясь только беззольными фильтрами и дважды перегнанной водой.

Раствор 375 г $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч. д. а.) в 375 мл воды фильтруют и упаривают при 50 °С до плотности 1,39, тщательно оберегая от пыли. Раствор оставляют на ночь для кристаллизации. Выпавшую соль (около 200 г) отсасывают на воронке Бюхнера. Полученный препарат растворяют в 250 мл воды, фильтруют в коническую колбу и при охлаждении льдом через раствор пропускают (*под тягой*) 1—1,5 ч газообразный HCl. Выпавшие кристаллы $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера и сушат.

Выход ~125 г спектрально чистого препарата, содержащего лишь незначительную примесь Na^+ (менее 0,005%). Для удаления этой примеси можно повторить осаждение хлористым водородом, проводя операции в платиновой посуде.

Выпариванием маточных растворов получают еще значительное количество препарата обычных реактивных квалификаций. Общий выход составляет 80—85%.

3. Для перекристаллизации загрязненного $SrCl_2$ растворяют 100 г соли в 120 мл горячей воды, фильтруют через складчатый фильтр и охлаждают до 0 °С. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 40—50 °С.

Выход при использовании маточного раствора достигает 80%.

4. Для очистки препарата от примеси Ba^{2+} можно воспользоваться методиками, приведенными в разд. «Стронций азотнокислый».

Следы Fe^{2+} можно удалить адсорбцией на стеклянной вате (см. разд. «Кальций азотнокислый»).

СУЛЬФУРИЛ ХЛОРИСТЫЙ (СУЛЬФУРИЛ ХЛОРИД)

—   Sulphyryl chloride   Sulfurylchlorid Schwefelsäurechlorid

SO_2Cl_2 Мол. в. 134,97

Свойства

Подвижная бесцветная жидкость с очень резким запахом, слабо дымящая на воздухе. Пл. 1,6674 г/см³ при 20 °С. Т. пл. —54,1, т. кип. 69,1 °С. Медленно разлагается холодной водой, образуя H_2SO_4 и HCl, быстрее — горячей; разлагается кислотами и этиловым спиртом.

Приготовление

1. Препарат можно получить взаимодействием сернистого ангидрида с хлором в присутствии камфоры как катализатора:

$$SO_2 + Cl_2 = SO_2Cl_2$$

Работу следует проводить под тягой.

В колбу емкостью 250—500 мл вносят 10 г грубо измельченной камфоры * и закрывают колбу пробкой, через которую проходят газоподводящая трубка,

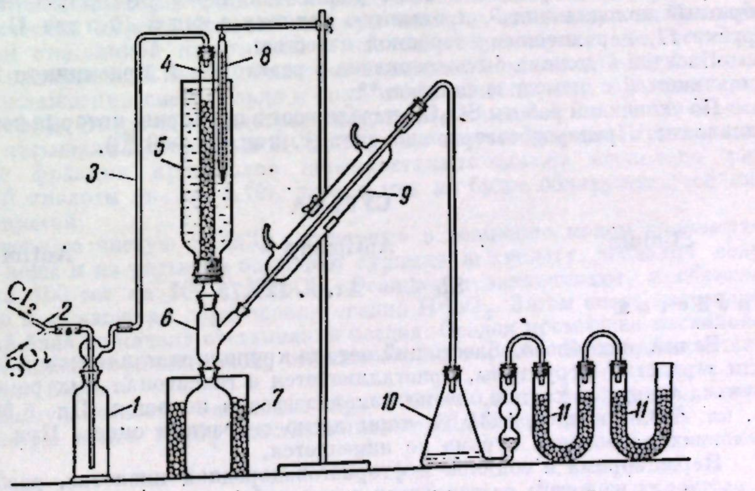


Рис. 53. Прибор для получения хлористого сульфурила:
1 — склянка Дрекселя; 2 — тройник-смеситель Cl_2 и SO_2; 3 — газоподводящая трубка; 4 — реактор; 5 — муфта; 6 — двугорлая насадка; 7 — приемник; 8 — термометр; 9 — обратный холодильник; 10 — промывная склянка; 11 — U-образные трубки.

доходящая почти до дна колбы, и газоотводная трубка, оканчивающаяся сразу под пробкой.

Колбу помещают в лед и пропускают газообразный SO_2, высушенный серной кислотой. Камфора, абсорбируя газ, образует жидкий раствор. Когда камфора почти насытится (1 вес. ч. камфоры абсорбирует при 725 мм рт. ст. около 0,88 вес. ч. SO_2), прекращают ток SO_2 и подают сухой хлор, который быстро поглощается жидкостью, обесцвечиваясь при этом. После

* Навеска камфоры должна составлять около 2% от массы приготовляемого SO_2Cl_2.

насыщения хлором снова пропускают SO_2, а затем Cl_2. Когда будет получено приблизительно 30 г SO_2Cl_2*, то, установив на газоподводящей трубке тройник, пропускают в колбу SO_2 и Cl_2 одновременно, регулируя скорости газов так, чтобы жидкость в колбе не окрашивалась в зеленый цвет. В этих условиях реакция протекает быстро и спокойно.

Полученный препарат перегоняют из колбы Вюрца на водяной бане при 69—70 °C. После первой перегонки продукт содержит примесь камфоры; повторной перегонкой получают вполне чистый препарат.

2. Реакцию получения SO_2Cl_2 из хлора и сернистого ангидрида можно проводить также в присутствии активного угля. Для этой цели рекомендуется прибор, изображенный на рис. 53.

Cl_2 и SO_2, высушенный конц. H_2SO_4, подают через тройник *2* в равных объемах (со скоростью 150—200 мл/мин) в смеситель — склянку Дрекселя *1*. Скорость подачи газов контролируют с помощью реометров, устанавливаемых на газовой линии перед тройником *2*.

Газовая смесь проходит по трубке *3* в реактор *4* — широкую стеклянную трубку (длина 300 мм, диаметр 20 мм), заполненную зерновым активным углем (приготовление см. в разд. «Углерод») и окруженную муфтой *5* с водой, температуру которой поддерживают около 30 °C. Реакция начинается тотчас же при поступлении газовой смеси в реактор *4*; для ускорения реакции на активный уголь можно нанести несколько миллилитров готового SO_2Cl_2. Образующийся SO_2Cl_2 собирается в приемник *7*, охлаждаемый льдом. Непрореагировавшие газы удаляются через двугорлую насадку *6*, обратный холодильник *9*, промывную склянку с водой *10* и две U-образные трубки *11*, наполненные натронной известью.

Насадка *6* должна быть соединена с реактором *4*, приемником *7* и холодильником *9* с помощью шлифов **.

По окончании работы SO_2Cl_2 переливают в пробирки, которые немедленно запаивают. Препарат совершенно чист (т. кип. 68—69 °C).

СУРЬМА

Stibium	Antimony	Antimon

Sb Ат. в. 121,75

Свойства

Белый, как олово, блестящий металл крупнокристаллической (листовой или зернистой) структуры, кристаллизуется в гексагональных ромбоэдрах. Сурьма тверда и хрупка, легко измельчается в порошок. Пл. 6,684 г/см³. Т. пл. 630,5, т. кип. 1634 °C, пары легко сгорают в окись. При обычных условиях на воздухе сурьма не изменяется.

Нерастворима в соляной и фтористоводородной кислотах, разб. H_2SO_4 и растворах щелочей: растворяется в царской водке и смеси азотной и винной кислот. При действии конц. HNO_3 переходит в нерастворимую метасурьмяную кислоту $HSbO_3$.

Приготовление

1. Для очистки от мышьяка сурьму переводят в сурьмянокислый натрий, который затем восстанавливают до металла:

$$2Sb + 3Na_2CO_3 + 5NaNO_3 = 2Na_3SbO_4 + 5NaNO_2 + 3CO_2\uparrow$$

$$2Na_3SbO_4 + 4KHC_4H_4O_6 = 2Sb + 2K_2CO_3 + 3Na_2CO_3 + 4C + 7CO\uparrow + 10H_2O$$

* Реакционную колбу перед началом синтеза можно установить на технические весы, тогда ход процесса удобно контролировать по привесу реакционной смеси.

** В реакторе диаметром 25 мм и высотой 1 м можно получить до 1,5 кг/ч SO_2Cl_2.

Смешивают 1 вес. ч. продажной сурьмы с 1,25 вес. ч. $NaNO_3$ и 0,5 вес. ч. Na_2CO_3 и смесь нагревают до температуры слабого каления. После охлаждения смесь обрабатывают водой, оставшийся Na_3SbO_4 промывают, сушат и сплавляют с равным количеством кислого виннокислого калия $KHC_4H_4O_6$ (ч.).

Полученная сурьма свободна от As, K и Na, но содержит некоторое количество Pb, Fe и Cu.

2. Очень чистую сурьму можно приготовить восстановлением чистой сурьмяной кислоты, получаемой из хлорсурьмяной кислоты $HSbCl_6$:

$$SbCl_5 + HCl = HSbCl_6$$

$$HSbCl_6 + 3H_2O = HSbO_3 + 6HCl$$

$$2HSbO_3 = Sb_2O_3 + H_2O\uparrow + O_2\uparrow$$

$$Sb_2O_3 + 3H_2 = 2Sb + 3H_2O$$

Вносят 100 г $SbCl_5$ (приготовление см. в разд. «Сурьма пятихлористая») постепенно, маленькими порциями, в 70 мл HCl (пл. 1,19) *. Реакция протекает бурно, и колбу следует охлаждать холодной водой. В конце реакции смесь нагревают на водяной бане до 45—50 °C.

Раствор охлаждают до комнатной температуры для кристаллизации $HSbCl_6$, в раствор рекомендуется внести «затравку» (для получения последней небольшую пробу реакционного раствора охлаждают в смеси льда и соли). Во время кристаллизации жидкость перемешивают во избежание образования кристаллических корок. Кристаллическую кашицу отсасывают на фильтре с пористой стеклянной пластинкой и несколько раз промывают соляной кислотой, охлажденной льдом. Фильтрат насыщают (*под тягой*) газообразным HCl при охлаждении смесью льда и соли и получают вторую фракцию кристаллов $HSbCl_6$. Вторичный фильтрат упаривают на водяной бане до 1/4 объема и из него, насыщая газообразным HCl, получают третью фракцию кристаллов. Отдельные фракции кристаллов перекристаллизовывают несколько раз из соляной кислоты (ч., пл. 1,19), пока в них не будет обнаруживаться никаких примесей.

Полученную чистую $HSbCl_6$ растворяют в возможно малом количестве холодной воды и из раствора осаждают сурьмяную кислоту, добавляя воду из расчета 100 мл на 100 г $HSbCl_6$. Осаждение заканчивают, прибавляя NH_4OH до прекращения образования осадка $HSbO_3$. Затем смесь нагревают на водяной бане до начала отстаивания осадка. Осадок промывают несколько раз декантацией горячей водой, отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на водяной бане.

Сурьмяную кислоту нагревают при 300—350 °C в фарфоровом тигле и полученную окись Sb_2O_3 восстанавливают водородом при 500 °C.

СУРЬМА ПЯТИСЕРНИСТАЯ [СУРЬМА(V) СУЛЬФИД]

Stibium sulfuratum auranticum Sulfur auratum Antimonii	Antimony pentasulphide	Antimonpentasulfid Goldschwefel

Sb_2S_5** Мол. в. 403,82

* В качестве исходного сырья можно использовать $SbCl_3$. В этом случае 80 г $SbCl_3$ растворяют в 70 мл HCl (ч., пл. 1,19) и при охлаждении пропускают хлор до насыщения. Из полученного раствора $SbCl_5$ при охлаждении кристаллизуется $HSbCl_6$.

** Некоторые авторы считают, что получаемая обычно пятисернистая сурьма в действительности представляет собой смесь $Sb_2S_3 + S$.

Свойства

Темно-оранжевый порошок. При нагревании в отсутствие воздуха распадается на S и кристаллическую Sb_2S_3. Нерастворим в воде, этиловом спирте и растворе $(NH_4)_2CO_3$. Чистый препарат нерастворим также в винной кислоте. Растворим в растворах щелочей, $(NH_4)_2S$ и $(NH_4)_2S_n$.

Sb_2S_5 следует хранить в сухой банке, защищенной от света; на свету препарат светлеет.

Приготовление

Проще всего можно приготовить Sb_2S_5, разлагая кислотой тиосурьмянокислый натрий:

$$2Na_3SbS_4 + 3H_2SO_4 = Sb_2S_5\downarrow + 3Na_2SO_4 + 3H_2S\uparrow$$

Растворяют 24 г $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ * в 100 мл воды и фильтруют, если нужно. Раствор разбавляют 600 мл воды и вливают его в охлажденный раствор 5 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) в 200 мл воды. Жидкость декантируют, осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат в темном месте при температуре не выше 50 °С.

Выход 9,8 г (95%).

СУРЬМА ПЯТИХЛОРИСТАЯ [СУРЬМА(V) ХЛОРИД]

Stibium pentachloratum — Antimony pentachloride — Antimonpentachlorid

$SbCl_5$ Мол. в. 299,02

Свойства

Бесцветная или слабо-желтоватая легкоподвижная жидкость, сильно дымящая на воздухе. Пл. 2,336 г/см³. Т. пл. —4, т. кип. 140 °С (частичное разл. на $SbCl_3$ и Cl_2). В вакууме перегоняется без разложения.

При смешении с эквивалентными количествами воды образует кристаллические гидраты $SbCl_5 \cdot H_2O$ и $SbCl_5 \cdot 4H_2O$; большим количеством воды разлагается. Из воздуха притягивает влагу, превращаясь в твердый гидрат.

Приготовление

Препарат можно получить, действуя хлором на треххлористую сурьму:

$$SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5$$

В колбе, снабженной газоподводящей и отводной трубками, расплавляют 200 г $SbCl_3$ и пропускают (*под тягой*) сухой хлор до полного насыщения.

* Если нет готового $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$, раствор этой соли можно приготовить, исходя из реакции:

$$Sb_2S_3 + 6S + 8NaOH = 2Na_3SbS_4 + Na_2SO_4 + 4H_2O$$

В большую фарфоровую чашку наливают раствор 7,7 г NaOH (ч.) в 80 мл воды, вносят 18 г тонкоистертой Sb_2S_3 и 3 г порошка серы и, постоянно перемешивая, смесь нагревают до кипения, пополняя испаряющуюся воду. Кипятят до тех пор, пока серая окраска смеси не перейдет в желтую. После этого раствор декантируют через фильтр. Оставшуюся в чашке массу кипятят с 50 мл воды и отфильтровывают. Объединенный фильтрат, содержащий Na_3SbS_4, используют для получения Sb_2S_5, как указано в методике; примесь Na_2SO_4 не влияет на качество препарата.

Для удаления избытка хлора через реакционный раствор пропускают воздух, тщательно высушенный над P_2O_5. Полученный продукт перегоняют в вакууме, собирая фракцию с т. кип. 58 °С при 44 мм рт. ст.

Выход 250 г (95%).

СУРЬМА ТРЕХБРОМИСТАЯ [СУРЬМА(III) БРОМИД]

Stibium bromatum — Antimony tribromide — Antimontribromid

$SbBr_3$ Мол. в. 361,48

Свойства

Бесцветные кристаллы ромбической системы, пл. 4,148 г/см³ при 23 °С. Т. пл. 97, т. кип. 288 °С. Реактив разлагается водой с образованием основной соли. Растворим в этиловом спирте, ацетоне, соляной и бромистоводородной кислотах.

Приготовление

Препарат можно получать бромированием металлической сурьмы в четыреххлористом углероде *:

$$2Sb + 3Br_2 = 2SbBr_3$$

В круглодонную колбу емкостью 500 мл, соединенную с помощью шлифа с обратным холодильником, помещают 20 г Sb и раствор 39,4 г брома (~13 мл) в 420 г (~264 мл) CCl_4. Смесь нагревают (*под тягой*) до слабого кипения и кипятят 0,5—1 ч до почти полного обесцвечивания раствора. Затем холодильник отсоединяют и жидкость быстро сливают с остатка сурьмы в сухой стакан. При охлаждении выделяются тонкие игольчатые кристаллы $SbBr_3$, иногда окрашенные следами брома в бледно-желтый цвет. Кристаллы промывают на фильтре небольшим количеством охлажденного до 0—5 °С CCl_4 (или перекристаллизовывают из CCl_4) и сушат в вакуум-эксикаторе над P_2O_5.

Выход 49 г $SbBr_3$ в виде белоснежных кристаллов (82,7%, считая на Sb). Из маточного раствора при выпаривании можно получить еще 2,5 г препарата. Содержание $SbBr_3$ в препарате составляет 99,7—99,9%.

СУРЬМА ТРЕХСЕРНИСТАЯ [СУРЬМА(III) СУЛЬФИД]

Stibium sulfuratum nigrum — Antimony sulphide, Antimony trisulphide — Antimontrisulfid, Antimonsulfür

Sb_2S_3 Мол. в. 339,69

Свойства

А м о р ф н а я Sb_2S_3 — оранжево-красный порошок, при нагревании уменьшающийся в объеме и приобретающий красно-бурый цвет. «Сурьмяная киноварь» — тонкий огненно-красный порошок. К р и с т а л л и ч е с к а я Sb_2S_3 представляет собой серый кристаллический порошок (кристаллы ромбической системы) с металлическим блеском. Пл. 4,12—4,65 г/см³. Т. пл. 547, т. кип. 1160 °С. При сильном нагревании при отсутствии воздуха Sb_2S_3 может перегоняться без разложения. В воде нерастворима.

* Ревзин Г. Е., Архипов С. М. Информ. бюл. «Промышленность химических реактивов». М., изд. ИРЕА, 1967, т. 10, с. 27.

Приготовление аморфной Sb_2S_3

Сернистую сурьму получают осаждением сероводородом из растворов солей Sb^{3+}:

$$2SbCl_3+3H_2S=Sb_2S_3\downarrow+6HCl$$

Растворяют 10 г Sb_2O_3 (или 15 г $SbCl_3$) в минимальном количестве 10%-ной HCl, разбавляют раствор водой до объема 300 мл и добавляют 5 г винной кислоты. Полученный раствор нагревают до 40—50 °C и пропускают (*под тягой*) в него H_2S до насыщения. Выпавший оранжево-красный осадок Sb_2S_3 тщательно промывают на фильтре теплой водой, затем отсасывают на воронке Бюхнера и сушат.

Выход почти 100%.

Нагревание (перед осаждением Sb_2S_3) обеспечивает получение крупнозернистого легко фильтруемого осадка.

Приготовление кристаллической Sb_2S_3

1. Растворяют 230 г $SbCl_3$ в разб. HCl, вносят 50 г винной кислоты, нагревают до кипения и пропускают (*под тягой*) H_2S до тех пор, пока выпадающий оранжевый осадок не станет черным. Жидкость декантируют, к осадку приливают этиловый спирт и отсасывают на воронке Бюхнера. Осадок промывают сероводородной водой, подкисленной соляной кислотой, затем чистой сероводородной водой и, наконец, водой и сушат при 100 °C.

Выход 150 г (88%).

2. Аморфную Sb_2S_3 нагревают при 210—220 °C в струе индифферентного газа (CO_2, N_2). В этих условиях аморфный препарат переходит в кристаллическое состояние и окраска его становится темно-серой.

СУРЬМА ТРЕХФТОРИСТАЯ [СУРЬМА(III) ФТОРИД]

Stibium fluoratum — Antimony fluoride — Antimontrifluorid

SbF_3 Мол. в. 178,75

Свойства

Бесцветные сильно гигроскопичные кристаллы или белый порошок. Пл. 4,385 г/см³. Т. пл. 292 ± 8, т. кип. 319 °C. Реактив хорошо растворяется в воде (81,7% при 20 °C) (без осаждения основных солей); реакция раствора кислая (гидролиз).

Приготовление

Препарат можно получить растворением окиси сурьмы во фтористоводородной кислоте *:

$$Sb_2O_3+6HF=2SbF_3+3H_2O$$

Растворяют Sb_2O_3 (ч. д. а. или ч.) в небольшом избытке 40%-ной HF (ч. д. а. или ч.). Растворение проводят в винипластовых бачках при охлаждении водой. Раствор, если нужно, фильтруют через винипластовые воронки в винипластовые ванны, упаривают под инфракрасными лампами до начала кристаллизации и охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают и сушат при 90—100 °C.

Содержание примеси As в полученном препарате значительно меньше, чем в исходной Sb_2O_3 (часть As удаляется при упаривании в виде AsF_3).

---

* Архипов С. М., Шишенкова И. А. Информ. бюл. «Промышленность химических реактивов». М., изд. ИРЕА, 1963, № 2. с. 31.

СУРЬМА ТРЕХХЛОРИСТАЯ [СУРЬМА(III) ХЛОРИД]

Stibium chloratum, Butyrum antimonii — Antimony trichloride — Antimontrichlorid, Antimonchlorür, Antimonbutter

$SbCl_3$ Мол. в. 228,11

Свойства

Бесцветные кристаллы ромбической системы (при кристаллизации из CS_2) или белая кристаллическая масса. Пл. 3,14 г/см³. Т. пл. 73,4, т. кип. 223 °C. На воздухе реактив слабо дымит и жадно поглощает влагу.

Водой разлагается, образуя хлорокись SbOCl. В абсолютном этиловом спирте при обычной температуре растворяется без разложения, при нагревании реагирует со спиртом, образуя основную соль. Хорошо растворима в соляной и растворах винной кислоты, в хлороформе, сероуглероде и других органических растворителях.

Раздражающе действует на кожу.

Приготовление

1. Чистый препарат легко получить синтезом:

$$2Sb+3Cl_2=2SbCl_3$$

К колбе Вюрца (рис. 54) присоединяют изогнутую трубку типа аллонжа (диаметр верхнего отверстия ~15 мм, нижнего ~8 мм), так чтобы горизонтальная часть трубки была несколько наклонена к колбе. Трубку неплотно набивают довольно крупными кусками Sb и неплотно закрывают пробкой. Через отводную трубку колбы пропускают (*под тягой*) сухой хлор. Воздух и некоторое количество хлора выходят из колбы, следующие порции хлора полностью поглощаются (если ток хлора не слишком большой), и образующаяся жидкая смесь $SbCl_3$ и $SbCl_5$ стекает в колбу. Если поддерживать непрерывную струю хлора, то прибор работает автоматически, необходимо лишь по мере расходования Sb вводить в аллонж куски сурьмы.

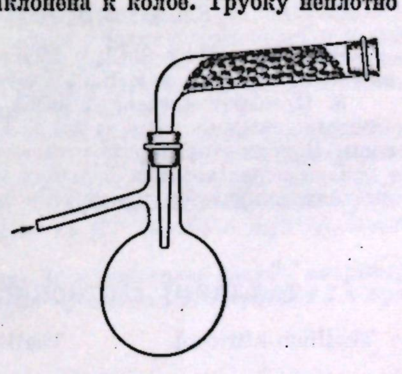


Рис. 54. Прибор для получения треххлористой сурьмы.

По окончании реакции аллонж вынимают, в колбу вносят несколько кусков Sb, закрывают горло пробкой с термометром и нагревают 20—30 мин на водяной бане (для восстановления примеси $SbCl_5$ в $SbCl_3$), затем добавляют порошок Sb и нагревают еще около 10 мин. Содержимое колбы перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 218—220 °C. Приемник должен быть защищен от влаги воздуха хлоркальциевой трубкой.

2. $SbCl_3$ можно получить из окиси сурьмы и хлористого водорода:

$$Sb_2O_3+6HCl=2SbCl_3+3H_2O$$

В фарфоровый стакан емкостью 1 л помещают крупные осколки стекла на высоту несколько сантиметров, опускают газоподводящую трубку, доходящую почти до дна стакана, и загружают 500 г Sb_2O_3 (техн.). Стакан нагревают при 60—80 °C и пропускают (*под тягой*) газообразный HCl до прекращения реакции.

Еще теплый раствор переливают в колбу для перегонки, отгоняют в вакууме соляную кислоту с примесью $SbCl_3$ и затем перегоняют $SbCl_3$ (можно при атмосферном давлении).

Выход 650—700 г (~100%).

СУРЬМА ХЛОРИСТАЯ ОСНОВНАЯ [СУРЬМА(III) ХЛОРОКИСЬ]*

Stibium oxychloratum	Antimony oxychloride	Antimonoxychlorid Antimonylchlorid

$SbOCl$ Мол. в. 173,20
$2SbOCl \cdot Sb_2O_3$ Мол. в. 637,90

Свойства

$SbOCl$ — бесцветные кристаллы. При 170 °С разлагается. Растворима в сероуглероде, хлороформе и в растворе винной кислоты, водой разлагается.

$2SbOCl \cdot Sb_2O_3$ — белый порошок, либо призматические или пластинчатые кристаллы. При многократной обработке горячей водой или разбавленным раствором Na_2CO_3 теряет хлор, переходя в Sb_2O_3. Нерастворима в воде, этиловом спирте, диэтиловом эфире и хлороформе.

Приготовление

1. Смешивают 10 вес. ч. $SbCl_3$ с 7 вес. ч. воды. Через несколько дней полностью кристаллизуется $SbOCl$. Осадок отфильтровывают, отжимают и промывают диэтиловым эфиром.

Выход 50—60% (значительная часть сурьмы остается в растворе). Препарат получается в виде ромбоэдрических кристаллов (шириной до 1,5 мм).

2. $SbOCl$ можно получить, разлагая треххлористую сурьму этиловым спиртом:

$$SbCl_3 + C_2H_5OH = SbOCl\downarrow + C_2H_5Cl\uparrow + HCl$$

Нагревают 114 г $SbCl_3$ с 86 мл этилового спирта до 140—150 °С; побочные продукты HCl и C_2H_5Cl улетучиваются.

3. Препарат состава $2SbOCl \cdot Sb_2O_3$ получается при обработке $SbCl_3$ таким количеством воды, чтобы на 1 вес. ч. $SbCl_3$ приходилось от 5 до 50 вес. ч. воды. Порошок препарата отсасывают на воронке Бюхнера и сушат.

При использовании больших количеств воды или при длительном промывании получается препарат с меньшим содержанием хлора.

ТАЛЛИЙ(I) АЗОТНОКИСЛЫЙ [ТАЛЛИЙ(I) НИТРАТ]

Thallium nitricum	Thallium nitrate	Thalliumnitrat

$TlNO_3$ Мол. в. 266,37

Свойства

Бесцветные кристаллы, пл. 5,56 г/см³. Т. пл. 205 °С. Реактив хорошо растворим в воде (8,72% при 20 °С), нерастворим в этиловом спирте. *Ядовит.*

Приготовление

Препарат реактивной чистоты можно получить растворением металлического таллия в азотной кислоте:

$$3Tl + 4HNO_3 = 3TlNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

Растворяют 20 г Tl в 50 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,07) при нагревании на водяной бане. Раствор фильтруют, упаривают до начала кристаллизации и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат.

Выход (с использованием маточного раствора) 25 г (95,5%).

---

* Приведенные в подзаголовке формулы лишь приблизительно характеризуют состав препарата.

ТЕЛЛУР

Tellurium	Tellurium	Tellur

Te Ат. в. 127,60

Свойства

Теллур, осажденный восстановлением из растворов солей, представляет собой тяжелый коричневый порошок, пл. 6,00 г/см³. Т. пл. 452,5, т. кип. 1012 °С. После плавления и охлаждения препарат получается в виде белой с сильным металлическим блеском довольно хрупкой кристаллической массы (форма кристаллов — гексагональные ромбоэдры). Пл. 6,25 г/см³. Нерастворим во всех индифферентных растворителях, растворим только в жидкостях, окисляющих теллур, например в конц. H_2SO_4.

Очистка

Технический теллур можно очистить от селена следующим образом *.

В стакан емкостью 1 л наливают 70—100 мл HNO_3 (пл. 1,35) и вносят порциями порошок Te (техн.). Сначала происходит растворение, затем выделяется тяжелый осадок TeO_2. После введения 60—70 г Te реакция замедляется. Добавляют еще 30—40 мл HNO_3, нагревают до 80—90 °С и продолжают растворение, при этом большая часть Se переходит в раствор. По окончании реакции жидкость декантируют. Белый (или сероватый) осадок TeO_2 тщательно промывают водой сначала 3—4 раза декантацией (по 200—250 мл), затем на фильтре (2,5—3 л). Осадок переносят в стакан емкостью 1 л и растворяют в 270—280 мл HCl (пл. 1,17) при 60—80 °С и перемешивании, стакан при этом прикрывают часовым стеклом. Затем добавляют 150 мл воды и получившийся желто-зеленый раствор фильтруют.

В раствор приливают 2—3 л горячей воды и при перемешивании и нагревании нейтрализуют 12%-ным раствором NH_4OH до pH=3 (по индикаторной бумаге). После осаждения осадка TeO_2 проверяют еще раз pH раствора и, если нужно, добавляют немного NH_4OH. Осадок отфильтровывают, промывают водой на фильтре (2,5—3 л) до удаления Cl^- (проба с $AgNO_3$), после чего повторяют переосаждение из HCl.

После трех переосаждений содержание Se в препарате падает, например с 0,01—0,02% до $2 \cdot 10^{-4}$%. Препарат сушат на воздухе и нагревают 2 ч при 400 °С.

ТИОНИЛ ХЛОРИСТЫЙ (ТИОНИЛ ХЛОРИД)

—	Thionyl chloride	Thionylchlorid Schwefligsäurechlorid

$SOCl_2$ Мол. в. 118,97

Свойства

Бесцветная сильно преломляющая свет жидкость с запахом, напоминающим SO_2. Пл. 1,655 г/см³ при 10 °С. Т. пл. —105, т. кип. 78,8 °С. Водой (еще быстрее щелочами) разлагается на SO_2 и HCl. Реактив растворим в сильных кислотах, растворах щелочей, этиловом спирте, бензоле и хлороформе.

---

* Воробьева О. И. и др. Изв. вузов. Химия и химическая технология. Иваново, 1966, т. 9, № 3, с. 368. О получении теллура ос. ч. методом зонной плавки см. Бреусов О. Н. и др. Информ. бюл. «Промышленность химических реактивов». М., изд. ИРЕА, 1963, № 2, с. 54.

Приготовление

Хлористый тионил получается при взаимодействии пятихлористого фосфора с сернистым ангидридом:

$$PCl_5+SO_2=SOCl_2+POCl_3$$

В колбу, снабженную газоподводящей трубкой и обратным холодильником, помещают 50 г PCl_5 и пропускают (*под тягой*) SO_2, при этом PCl_5 постепенно превращается (с выделением тепла) в жидкость. В конце реакции колбу необходимо нагревать, взбалтывая ее содержимое.

Из реакционной смеси $SOCl_2$ можно выделить методом фракционной перегонки. Смесь перегоняют из колбы, снабженной хорошим дефлегматором, собирая фракции с т. кип.: до 80, 80—85, 85—90, 95—100, 100—105 °С. Каждую из фракций, кроме первой и последней, снова подвергают перегонке, собирая такие же фракции. После 20—25 перегонок средних фракций почти не остается — весь продукт разделяется на две фракции до 80 °С и 100—105 °С. Первую фракцию подвергают окончательной перегонке на высокой ректификационной колонке, наполненной стеклянными кольцами, собирая фракцию с т. кип. 77—80 °С. Препарат очень чист.

Чтобы легко выделить $SOCl_2$, следует переработать не меньше 1 кг PCl_5.

ТИТАН(IV) ОКИСЬ (ТИТАН ДВУОКИСЬ, ТИТАНОВЫЙ АНГИДРИД)

Titanium oxydatum | Titanium dioxide | Titandioxid

TiO_2 Мол. в. 79,90

Свойства

Снежно-белый аморфный порошок, пл. 4,17—4,26 г/см³. Т. пл. в пределах 1560—1855 °С (в зависимости от модификации). Нерастворим в воде, после прокаливания нерастворим также в разб. H_2SO_4 даже при кипячении.

Приготовление

Очень чистый препарат можно получить прокаливанием осажденной титановой кислоты:

$$TiCl_4+4NH_4OH=Ti(OH)_4\downarrow+4NH_4Cl$$

$$Ti(OH)_4=TiO_2+2H_2O\uparrow$$

В нагретый до 70—80 °С слабокислый раствор $TiCl_4$ или $Ti(SO_4)_2$ приливают NH_4OH до полного осаждения $Ti(OH)_4$. После отстаивания осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают горячей водой, сушат и прокаливают при 600—700 °С.

Выход 100%.

Чтобы получить препарат, свободный от железа, пасту титановой кислоты до прокаливания подвергают электродиализу с ионитовыми мембранами МК-40 и МА-40 *.

---

* Лебедев Д. Д., Широков Ю. В. Труды ИРЕА, 1964, т. 26, с. 332.

ТИТАН(III) СЕРНОКИСЛЫЙ [ТИТАН(III) СУЛЬФАТ]

Titanium sulfuricum oxydulatum | Titanium sulphate | Titansulfat (oxydul)

$Ti_2(SO_4)_3$ Мол. в. 383,98

Свойства

Зеленый кристаллический порошок. При нагревании реактив разлагается:

$$Ti_2(SO_4)_3=2TiO_2+2SO_3\uparrow+SO_2\uparrow$$

Нерастворим в воде, растворяется в разб. H_2SO_4 с образованием фиолетового раствора. Сильный восстановитель.

Приготовление

Для получения раствора препарата квалификации ч. растворяют TiO_2 в серной кислоте и раствор $Ti(SO_4)_2$ подвергают электролитическому восстановлению:

$$TiO_2+2H_2SO_4=Ti(SO_4)_2+2H_2O$$

$$4Ti(SO_4)_2+2H_2O\pm4e=2Ti_2(SO_4)_3+2H_2SO_4+O_2\uparrow$$

В фарфоровый стакан емкостью 4—5 л вносят 100 г TiO_2 (техн.), 25 г $(NH_4)_2SO_4$ и 250 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) и нагревают (*под тягой*) до 180—200 °С 2 ч при механическом перемешивании. После того как смесь загустеет (мешалка перестает работать), нагревают без перемешивания еще 3—4 ч, повышая температуру до 240 °С. Массу охлаждают до 50—60 °С и осторожно приливают малыми порциями 2 л воды. При 60—70 °С смесь выдерживают 2 ч, перемешивая механической мешалкой, затем добавляют еще 1 л воды и фильтруют. Фильтрат насыщают (*под тягой*) сероводородом 2,5—3 ч. Выпавший осадок сульфидов отфильтровывают и фильтрат упаривают при 80—90 °С до плотности 1,29.

Полученный раствор $Ti(SO_4)_2$ подвергают электролизу. В качестве ванны используют банку диаметром 25 см и высотой 30 см. В банку наливают 4 л раствора $Ti(SO_4)_2$ и помещают диафрагму — пористый фарфоровый стакан диаметром 14 см и высотой 30 см, заполненный 20%-ной H_2SO_4 так, чтобы уровень жидкости был одинаков в стакане и банке. Электродами служат свинцовые пластинки, изогнутые так, что катод охватывает диафрагму снаружи, а анод почти прилегает к внутренним стенкам банки (размер катода 29 × 54 см, анода 26 × 45 см). Электролиз проводят 8—9 ч при 15—20 °С, изредка перемешивая электролит, при напряжении 9 В и силе тока 24—30 А (катодная плотность тока 0,015—0,02 А/см²). Для проверки полноты восстановления пробу электролита титруют раствором $FeCl_3$ с KNCS в качестве индикатора. Когда содержание Ti^{3+} перестанет увеличиваться, восстановление заканчивают.

Полученный раствор $Ti(SO_4)_3$ с примесью H_2SO_4 переливают в банку с притертой пробкой, наливая жидкость до самой пробки (во избежание окисления).

ТИТАН ТРЕХХЛОРИСТЫЙ [ТИТАН(III) ХЛОРИД]

Titanium trichloratum | Titanium trichloride | Titantrichlorid

$TiCl_3$ Мол. в. 154,26

Свойства

Блестящие интенсивно-фиолетовые кристаллические чешуйки, расплывающиеся во влажном воздухе. Пл. 2,65—2,68 г/см³. Реактив разлагается на $TiCl_4$ и $TiCl_2$ уже при 440 °С. Хорошо растворим в воде и этиловом спирте.

Окраска раствора фиолетовая. При нагревании раствор приобретает синюю окраску, при охлаждении снова становится фиолетовым. При длительном стоянии раствора на воздухе $TiCl_3$ окисляется, при этом раствор обесцвечивается и выпадает осадок H_2TiO_3 (в солянокислом растворе осадка не образуется).

Сильный восстановитель.

Приготовление

Для получения раствора $TiCl_3$ квалификации ч. д. а. свежеосажденную титановую кислоту растворяют в соляной кислоте и образовавшийся раствор $TiCl_4$ подвергают электролитическому восстановлению *:

$$Ti(OH)_4 + 4HCl = TiCl_4 + 4H_2O$$

$$4TiCl_4 + 2H_2O \pm 4e = 4TiCl_3 + 4HCl + O_2\uparrow$$

В фарфоровую чашку вносят 75 г H_2TiO_3 (ч.) и приливают (*под тягой*) 110 мл нагретой до 100 °C H_2SO_4 (х. ч., пл. 1,84); операцию проводят в большой чашке, так как смесь сильно вспучивается (увеличение объема в три раза). После введения кислоты температуру постепенно повышают до 200 °C, при этом масса чернеет. Продолжают нагревать на горелке до 230 °C до образования зеленоватой или желтоватой сухой массы. После охлаждения полученный $Ti(SO_4)_2$ (150 г) растворяют в 1,5 л воды, часто перемешивая; растворение требует 1—2 дня.

В раствор пропускают (*под тягой*) H_2S в течение 1 ч и после отстаивания смеси фильтруют. Фильтрат вливают в 825 мл 10%-ного раствора NaOH (ч.), реакция раствора должна быть слабощелочной, затем приливают 12 мл 10%-ной CH_3COOH до кислой реакции. Выпавшую гидроокись $Ti(OH)_4$ промывают декантацией водой до удаления SO_4^{2-} и отсасывают на воронке Бюхнера. Получают 525—625 г влажного осадка, содержащего 14—20% $Ti(OH)_4$. Осадок немедленно растворяют в соляной кислоте [берут 1 л кислоты (ч. д. а., пл. 1,19) на 1,75 кг влажного осадка], раствор фильтруют и повторяют осаждение $Ti(OH)_4$ раствором NaOH и отмывку осадка, как указано выше. Осадок снова растворяют в соляной кислоте (на 1,4 кг осадка берут 1 л кислоты) и фильтруют. Полученный раствор, содержащий 80—100 г/л $TiCl_4$ и 110—140 г/л HCl, подвергают электролизу (*под тягой*).

В качестве электролитической ванны используют толстостенную банку диаметром 18 см и высотой 18 см. Внутри стакана на резиновом кольце устанавливают пористый фарфоровый стакан диаметром 13 см и высотой 22 см, служащий диафрагмой. Стакан закрывают резиновой пробкой, через которую вставляют доходящие до дна стакана 2—3 анода — угольные стержни ** диаметром 12 мм; в середине пробки должно быть отверстие для выхода газов. Банку возможно плотнее закрывают резиновым листом с отверстиями для катодов — пластинок из титановой жести, термометра и стеклянной трубки для подвода CO_2, конец которой изогнут в виде кольца с отверстиями и доходит до дна банки; кроме того, еще должны быть отверстия для выхода газов и для сифонирования.

В банку наливают 825 мл раствора $TiCl_4$, в анодное пространство (в фарфоровый стакан) — 500 мл HCl (ч., пл. 1,19). Пропускают CO_2 для вытеснения воздуха; слабый ток CO_2 подают в течение всего электролиза. Электролиз проводят при напряжении 6—7 В и катодной плотности тока 0,06 А/см², считая только площадь электрода, обращенную к диафрагме. Через 4 ч начинают отбирать пробы для определения полноты восстановления (см. стр. 355). Когда содержание Ti^{3+} перестанет возрастать, раствор сифонируют в атмосфере CO_2, упаривают в вакууме при 30—40 °C до содержания 15% $TiCl_3$ и переливают в темную склянку.

Выход 500 г 15%-ного раствора (66%).

---

* Если имеется готовый $TiCl_4$, то получение $TiCl_3$ начинают сразу с электролиза.

** Предварительно аноды в течение нескольких дней промывают при 60—70 °C соляной кислотой (ч., пл. 1,09) до тех пор, пока кислота будет оставаться бесцветной.

ТИТАН ЧЕТЫРЕХБРОМИСТЫЙ [ТИТАН(IV) БРОМИД]

Titanium perbromatum | Titanium tetrabromide | Titantetrabromid

$TiBr_4$ Мол. в. 367,54

Свойства

Желто-оранжевые кристаллы кубической системы, пл. 2,6 г/см³. Т. пл. 38, т. кип. 234 °C. На солнечном свете реактив разлагается с выделением брома. Растворим в абсолютном этиловом спирте и абсолютном диэтиловом эфире; водой разлагается.

Приготовление

Чистый $TiBr_4$ можно получить при взаимодействии $TiCl_4$ с бромидами щелочных металлов при высокой температуре *:

$$TiCl_4 + 4KBr = TiBr_4 + 4KCl$$

В широкую кварцевую пробирку *1* (рис. 55), снабженную электрической обмоткой *2*, вносят смесь 25 г KBr и 25 г $NaBr \cdot 2H_2O$ и сверху пробирку заполняют кусочками кварца. Смесь нагревают до 750 °C и после расплавления солей через капельную воронку *3* начинают приливать по каплям $TiCl_4$ с такой скоростью, чтобы пары продуктов реакции успевали сконденсироваться в воздушном холодильнике *4*.

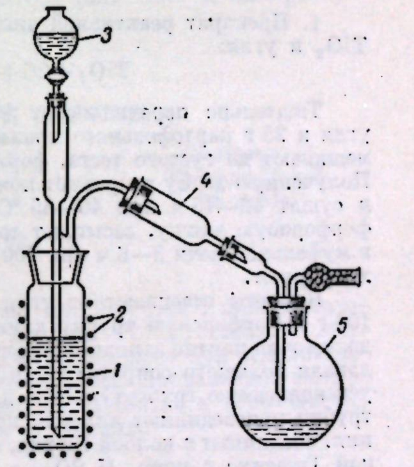


Рис. 55. Прибор для получения четырехбромистого титана:

1 — реакционная кварцевая пробирка; *2* — электронагревательная обмотка; *3* — капельная воронка; *4* — воздушный холодильник; *5* — приемник

Конденсат, собранный в приемнике *5*, разделяют фракционной перегонкой. Перегонку ведут в приборе из термостойкого стекла с елочным дефлегматором и воздушным холодильником. Первую фракцию (т. кип. 80—140 °C), состоящую из $TiCl_4$ с примесью брома, возвращают в реактор для повторной переработки в $TiBr_4$. Вторую фракцию (т. кип. 190—225 °C) перегоняют вторично, причем легкокипящую часть ($TiCl_4 + Br_2$) присоединяют к первой фракции, а высококипящую часть (выше 220 °C) присоединяют к третьей фракции. Третью фракцию (т. кип. выше 228 °C) анализируют. Если она содержит достаточно чистый $TiBr_4$, то ее в расплавленном состоянии (40—50 °C) разливают в стеклянные ампулы, которые запаивают и заворачивают в черную бумагу.

Недостаточно чистый $TiBr_4$ еще раз перегоняют.

Выход 92% (по $TiCl_4$) или 90% (по KBr).

---

* Бреусов О. Н., Лаврентьева В. Г., Шаммасова А. Е. Информ. бюл. «Промышленность химических реактивов». М., изд. ИРЕА, 1967, в. 10, с. 17.

ТИТАН ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ [ТИТАН(IV) ХЛОРИД]

Titanium chloratum — Titanium tetrachloride — Titantetrachlorid

$TiCl_4$ Мол. в. 189,71

Свойства

Прозрачная, как вода, жидкость с характерным запахом. Пл. 1,726 г/см³. Т. пл. —23, т. кип. 136,5 °С. На воздухе при нормальной температуре образует туман; во влажном воздухе разлагается. В воде разлагается, в соляной кислоте образует раствор титанохлористоводородной кислоты H_2TiCl_6.

Приготовление

1. Препарат реактивной чистоты можно получить хлорированием смеси TiO_2 и угля:

$$TiO_2+2C+4Cl_2=TiCl_4\uparrow+2COCl_2\uparrow$$

Тщательно перемешивают 100 г TiO_2 (ч.) с 35 г порошка древесного угля и 25 г картофельного крахмала и смачивают горячей водой, смесь размешивают до густого теста, формуют его в толстую лепешку и охлаждают. Полученную массу разрезают ножом на кубики, обсыпают их порошком угля и сушат 12—15 ч при 40—45 °С. Высушенные кубики вносят в глубокую фарфоровую чашку, засыпают толстым слоем порошка угля и прокаливают в муфельной печи 5—6 ч при 700 °С. Полученные после охлаждения брикеты хлорируют.

Брикеты отсеивают от угля и золы и загружают в количестве около 100 г в фарфоровую трубку длиной 80 см и диаметром 4 см так, чтобы они достаточно плотно заполнили среднюю часть трубки (длиной 40 см), но не создавали большого сопротивления потоку газа. Трубку помещают в наклонно установленную трубчатую печь длиной 60 см. К нижнему концу фарфоровой трубки присоединяют аллонж, который, когда начнется процесс хлорирования, соединяют с колбой Вюрца, служащей приемником, и далее — со склянкой Тищенко с конц. H_2SO_4.

Нагревают печь, подавая в трубку через верхний ее конец слабую струю воздуха до прекращения выделения влаги. Когда аллонж станет сухим, к нему присоединяют приемник и через верхний конец трубки начинают пропускать хлор, промытый в трех склянках с конц. H_2SO_4, сначала со скоростью 90—100, затем 65—70 пузырьков в минуту (при более быстрой подаче хлора качество получаемого препарата хуже). В процессе хлорирования температура в рабочем пространстве печи должна быть 650—700 °С. Через 20—30 мин в приемнике появляются первые капли $TiCl_4$. Реакция длится 6—7 ч.

Жидкий $TiCl_4$ фильтруют, добавляют немного металлической ртути для связывания хлора и перегоняют в приборе на шлифах, собирая фракцию с т. кип. 136 °С. Препарат помещают в склянку с корковой пробкой и заливают пробку парафином.

Из 100 г брикетов получают 120—125 г $TiCl_4$.

2. Приготовление раствора $TiCl_4$ описано в разд. «Титан треххлористый».

ТОРИЙ(IV) АЗОТНОКИСЛЫЙ [ТОРИЙ(IV) НИТРАТ]

Thorium nitricum — Thorium nitrate — Thoriumnitrat

$Th(NO_3)_4\cdot 4H_2O$ Мол. в. 552,12

Свойства

Бесцветные кристаллы, легко расплывающиеся на воздухе. При 500 °С соль полностью переходит в ThO_2. Реактив хорошо растворим в воде (57% при 20 °С) и этиловом спирте.

Приготовление

Гидрат $Th(NO_3)_4\cdot 4H_2O$ можно получить, осаждая из раствора сернокислой соли гидроокись тория с последующим растворением ее в азотной кислоте:

$$Th(SO_4)_2+4NH_4OH=Th(OH)_4\downarrow+2(NH_4)_2SO_4$$

$$Th(OH)_4+4HNO_3=Th(NO_3)_4+4H_2O$$

В раствор 100 г продажного $Th(SO_4)_2\cdot 9H_2O$ приливают NH_4OH до полного осаждения. Жидкость с осадком кипятят несколько минут, нагревая пламенем горелки, затем осадок отсасывают на воронке Бюхнера и промывают его водой до отрицательной реакции промывных вод на SO_4^{2-} (проба с $BaCl_2$). Осадок $Th(OH)_4$ растворяют в HNO_3 (пл. 1,40) и выпаривают досуха на водяной бане.

ТОРИЙ(IV) ОКИСЬ (ТОРИЙ ДВУОКИСЬ)

Thorium oxydatum — Thorium oxide, Thoria — Thoriumoxid, Thoriumdioxid, Thorerde

ThO_2 Мол. в. 264,04

Свойства

Аморфная окись ThO_2 — белый порошок, пл. 9,87 г/см³; кристаллическая — коричневые кристаллы кубической системы. Т. пл. 3050, т. кип. 4400 °С. При прокаливании в печах ThO_2 не плавится даже при использовании в качестве плавней углекислых солей или щелочей. Прокаленная аморфная и кристаллическая ThO_2 медленно растворяется только в конц. H_2SO_4. Ни углем, ни калием не восстанавливается до металла.

Приготовление

Препарат можно получить прокаливанием азотнокислого тория:

$$Th(NO_3)_4=ThO_2+4NO_2\uparrow+O_2\uparrow$$

В фарфоровой чашке прокаливают $Th(NO_3)_4\cdot 4H_2O$, не содержащий SO_4^{2-}, 2,5 ч при 700—800 °С. Полученный препарат измельчают и просеивают. Выход 100%.

ТОРИЙ(IV) СЕРНОКИСЛЫЙ [ТОРИЙ(IV) СУЛЬФАТ]

Thorium sulfuricum — Thorium sulphate — Thoriumsulfat

$Th(SO_4)_2\cdot 9H_2O$ Мол. в. 586,30

Свойства

Бесцветные хорошо образованные призматические кристаллы моноклинной системы. Пл. 4,23 г/см³. При нагревании до 400 °С реактив обезвоживается, при 580 °С переходит в основную соль. Растворим в воде (1,85% при 25 °С).

Приготовление

Тонко истертую окись ThO_2 смачивают водой, приливают H_2SO_4 (пл. 1,84) и выпаривают в платиновой чашке досуха не доводя, однако, до каления. После охлаждения к остатку снова приливают H_2SO_4 и повторяют выпаривание. Эту операцию проводят несколько раз. Остаток тонко истирают и при размешивании механической мешалкой вносят в 100-кратное количество ледяной воды. Если при этом остается нерастворимый остаток, то его снова обрабатывают H_2SO_4.

Раствор фильтруют и упаривают при 30—35 °C (лучше в вакууме) до начала кристаллизации. Выпавшие при охлаждении кристаллы $Th(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера и сушат при 100 °C.

УГЛЕРОД

Carboneum	Carbon	Kohlenstoff

C Ат. в. 12,01

Свойства

Древесный уголь хорошего качества имеет состав: 87,5—91% C, 1,3—2% золы, 5—7% H_2O, 1,8—2,5% H_2 и 1,5—6,5% O_2. Этот уголь имеет черную блестящую поверхность на изломе, характеризуется чистым звуком при ударе о твердый предмет и сгоранием без дыма и пламени. Истинная плотность аморфного углерода 1,475 г/см³. Т. возг. угля ~3600, т. пл. ~4200 °C.

Сахарный уголь — рыхлая пористая масса.

Кровяной уголь — сухой легкий черный порошок. Чем меньше плотность препарата, тем выше его адсорбционная способность.

Активный уголь — мелкие черные гранулы или порошок, отличающиеся значительной пористостью. Поверхность 1 г активного угля 10—1000 м², что обусловливает высокую адсорбционную способность препарата.

Приготовление древесного угля

1. Древесный уголь в порошке можно получить следующим образом. Тигельную печь наполняют кусками продажного древесного угля (размер 8—10 см в поперечнике) и зажигают. Как только уголь раскалится, печь закрывают железной крышкой. Когда перестанет выделяться дым и пар, уголь тушат, для чего прекращают доступ воздуха или высыпают уголь на холодную металлическую (или каменную) плиту. Затем с поверхности кусков сдувают (с помощью резиновой груши) золу и еще теплый уголь измельчают в ступке в порошок, который тотчас переносят в плотно закрывающуюся банку. Просеиванием получают более тонкий порошок.

Операции: охлаждение накаленного угля, измельчение, просеивание и упаковку в банку следует проводить быстро, одну за другой, так как уголь адсорбирует из воздуха влагу и газы.

2. Беззольный уголь получают следующим образом *.

Древесный уголь измельчают, просеивают через сито № 0053 и замешивают в кашицу с 40%-ной фтористоводородной кислотой (ч.). Полученную массу нагревают (*под тягой*) сначала слабо до прекращения выделения паров HF, затем сильнее при 300—400 °C. Сухой уголь кипятят (*под тягой*) 1—2 ч с HCl (пл. 1,19), разбавляют водой и отсасывают на воронке Бюхнера. Обработку соляной кислотой повторяют еще раз, после чего уголь отмывают водой от Cl^-.

Для кровяного угля трехкратная очистка по приведенному методу снижает содержание золы с 8,39 до 0,06%; для активного сахарного угля уже однократная очистка понижает зольность с 0,1 до 0,00%.

---

* Алексеевский Е. В. Общий курс химии защиты. Т. 1, М., Оборонгиз, 1935, 378 с. См. с. 236.

Приготовление сахарного угля

Истертый сахар нагревают сначала осторожно при ограниченном доступе воздуха до прекращения выделения паров, затем повышают температуру до 550—650 °C. Если препарат предназначается для приготовления безводных хлоридов или бромидов из окисей, то целесообразно прокалить его еще раз в струе хлора (или, соответственно, брома). Полученный препарат несколько охлаждают и быстро переносят в плотно закрывающуюся банку, так как он легко притягивает влагу.

Приготовление кровяного угля

Выпаривают смесь 8 вес. ч. крови и 1 вес. ч. K_2CO_3 и остаток прокаливают (*под тягой*) без доступа воздуха при 850—950 °C. Обугленную массу истирают, промывают водой для удаления растворимых примесей, затем разб. HCl и, наконец, горячей водой до нейтральной реакции промывных вод. Выход 10% (от массы крови).

Приготовление активного угля

Обыкновенный древесный уголь измельчают *, просеивают через сито № 1,4 и осторожно прокаливают 1 ч в медном или железном тигле (для удаления смолистых веществ). Затем 30 г угля обливают 500 мл 4 н. HNO_3 и оставляют на сутки. На следующий день смесь кипятят 1 ч, горячей отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и снова кипятят 1 ч с 2 л воды. Затем уголь сушат при 110 °C и прокаливают 30 мин в закрытом фарфоровом тигле при 500—600 °C.

Повторяют обработку HNO_3, как указано выше, промывают уголь водой, сушат при 110 °C и прокаливают 1 ч в фарфоровой трубке, обогреваемой электропечью, при 600—800 °C, откачивая выделяющиеся газы масляным насосом. После охлаждения в трубку впускают сухой воздух, затем переносят уголь в банку с притертой пробкой или в эксикатор с $CaCl_2$ или P_2O_5.

УГЛЕРОД ДВУОКИСЬ (УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ)

Acidum carbonicum	Carbonic anhydride Carbon dioxide Carbonic acid	Kohlendioxyd Kohlensäure Kohlensäureanhydrid

CO_2 Мол. в. 44,01

Свойства

Бесцветный газ без запаха слабокисловатого вкуса. Пл. (по воздуху) 1,5292. При нормальных условиях 1 л CO_2 весит 1,9769 г. Критическая температура 31,3 °C, т. пл. —56,6 °C (под давлением 5,2 бар), т. кип. жидкого CO_2 —78,48 °C (при 760 мм рт. ст.). Пл. твердого CO_2 1,56 г/см³.

Двуокись углерода довольно хорошо растворяется в воде (0,878 л CO_2 в 1 л воды при 20 °C), образуя очень слабую угольную кислоту H_2CO_3 (константы диссоциации $K_1^{18} = 4{,}5 \cdot 10^{-7}$ и $K_2^{25} = 4{,}8 \cdot 10^{-11}$); растворима в этиловом спирте (3 объема в 1 объеме спирта при 20 °C). CO_2 не горит и не поддерживает горения.

---

* Алексеевский Е. В. Общий курс химии защиты. Т. 1. М., Оборонгиз, 1935. 378 с. См. с. 237. Там же описаны и другие методы получения активного угля.

Приготовление

1. Общеизвестный способ получения CO_2 основан на действии кислот на углекислый кальций:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$$

Реакцию удобно проводить в аппарате Киппа. В средний шар аппарата помещают куски мрамора размером в поперечнике 2—3 см и через верхний шар наливают разб. (1 : 1) HCl. Выделяющийся газ пропускают через склянки с водой и конц. H_2SO_4 для очистки от следов HCl и осушки.

Если необходимо получить CO_2, совершенно свободную от воздуха, то кусочки мрамора предварительно несколько часов кипятят в воде и еще влажными загружают в аппарат. Последние следы кислорода из двуокиси углерода удаляют, пропуская газ через трубку для сожжения, в которой накаливается медная спираль или активированная медь (см. разд. «Азот», приготовление п. 1 и 2).

2. Очень чистую CO_2 получают при нагревании кислого углекислого натрия:

$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2\uparrow + H_2O\uparrow$$

Навеску $NaHCO_3$ (ч.) вносят в длинную пробирку из тугоплавкого стекла, вакуумируют и нагревают с закрытого конца, чтобы образующиеся газы проходили через слой $NaHCO_3$, поглощающий воду. Для окончательной осушки газ пропускают через прокаленный $CaCl_2$ и P_2O_5.

3. Двуокись углерода можно также получить из жидкой CO_2, поступающей в продажу в стальных баллонах. Жидкая CO_2 сравнительно чиста (98—99% CO_2), но все же содержит небольшие количества O_2, N_2, CO и иногда следы H_2S, SO_2 и машинного масла. Для очистки газ пропускают через две промывные склянки с 5—7%-ным раствором $CrSO_4$* или $VOSO_4$, затем для поглощения брызг H_2SO_4 через U-образную трубку, наполненную кусочками $KHCO_3$. Далее для поглощения следов H_2S газ пропускают через U-образную трубку с кусочками пемзы, пропитанными раствором $CuSO_4$, и, наконец, для осушки — через промывную склянку с конц. H_2SO_4. Последние следы кислорода удаляют, пропуская газ над активированной медью (см. разд. «Азот», приготовление п. 2).

Для удаления CO газ пропускают при температуре темно-красного каления через слой асбеста, покрытого порошком окиси меди и помещенного в тугоплавкую стеклянную трубку диаметром 25—30 мм, обогреваемую трубчатой печью.

УГЛЕРОД ОКИСЬ (УГАРНЫЙ ГАЗ)

Carboneum oxydatum | Carbon monooxide | Kohlenoxid
Kohlenmonooxid

CO Мол. в. 28,01

Свойства

Бесцветный газ без запаха и вкуса. Пл. (по воздуху) 0,9672. При нормальных условиях 1 л CO весит 1,2504 г. Сгущенная в жидкость CO кипит при —192 °С; т. пл. —205 °С (при давлении 100 мм рт. ст.). Очень мало

* Для получения раствора $CrSO_4$ 15%-ный раствор хромокалиевых квасцов в 0,1 н. H_2SO_4 медленно пропускают через широкую стеклянную трубку (длиной 1 м, диаметром 40—50 мм) с краном, заполненную амальгамированным цинком. Для этой цели пригодна бюретка емкостью 100 мл. Раствор квасцов пропускают с такой скоростью, чтобы выходящий раствор $CrSO_4$ имел чисто-голубой цвет. Раствор $CrSO_4$ жадно поглощает кислород, поэтому его надо предохранять от соприкосновения с воздухом.

растворима в воде (в 1 объеме воды при 0 °С растворяется 0,03537 объема CO, а при 25 °С — 0,02142 объема). Лучше растворима в метиловом и этиловом спиртах, уксусной кислоте, хлороформе, уксусноэтиловом эфире.

Не поддерживает горения; горит на воздухе синим пламенем, образуя CO_2. Поглощается растворами CuCl в соляной кислоте или в NH_4OH.

Окись углерода *очень ядовита*.

Приготовление

Работу следует проводить под тягой.

1. Окись углерода можно получить, нагревая муравьиную кислоту с конц. H_2SO_4 (последняя действует как водоотнимающее средство):

$$HCOOH = CO\uparrow + H_2O$$

В колбу, снабженную капельной воронкой и газоотводной трубкой, наливают 100 мл H_2SO_4 (пл. 1,84), нагревают до 100 °С. Затем прекращают нагревание и из воронки прибавляют по каплям 25—30 мл 85%-ной муравьиной кислоты (техн.). Скорость выделения газа регулируют быстротой приливания кислоты. Когда выделение газа замедлится, колбу слегка подогревают (очень маленьким пламенем горелки). Реакция протекает совершенно гладко до конца.

2. Окись углерода можно получить также из щавелевой кислоты, но в этом случае газ содержит примесь CO_2:

$$H_2C_2O_4 = CO\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

В круглодонную колбу вносят 270 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) и 100 г $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Колбу устанавливают на сетку и нагревают горелкой. Как только начнется выделение газа, горелку убирают, так как реакция идет бурно.

Выделяющаяся CO содержит CO_2, воздух и влагу. Для очистки от CO_2 газ пропускают через две промывные склянки с 30%-ным раствором KOH и через трубку (длина 40 см), до половины наполненную зерненой натронной известью и твердым KOH. Кислород воздуха можно поглотить, пропуская газ через раствор гидросульфита натрия $Na_2S_2O_4$. Для осушки газ пропускают через прокаленный $CaCl_2$ или конц. H_2SO_4, затем через P_2O_5.

3. Окись углерода, поступающая в продажу в стальных баллонах, может содержать примеси CO_2, O_2, H_2, CH_4, N_2 и $Fe(CO)_5$. Для очистки газ пропускают через склянку с раствором KOH и через колонку с твердым KOH. Для связывания кислорода и карбонила железа газ медленно пропускают через накаленную до 600 °С медную спираль или через активированную медь при 200 °С (см. разд. «Азот», приготовление п. 1 и 2). Очистить от примеси H_2, CH_4 и N_2 можно либо многократным фракционированием сжиженного газа, либо газоадсорбционной хроматографией.

УГЛЕРОД ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТЫЙ (ТЕТРАХЛОРМЕТАН)

Carboneum chloratum | Carbon tetrachloride | Kohlenstofftetrachlorid

CCl_4 Мол. в. 153,81

Свойства

Бесцветная жидкость с приятным эфирным запахом. Пл. 1,632 г/см^3 при 0 °С. Т. пл. —23,77, т. кип. 76,8 °С. Почти нерастворим в воде (0,08% при 20 °С); смешивается с этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, жирными и эфирными маслами. Не горюч.

Приготовление

1. Проще всего получить CCl_4 хлорированием хлороформа:

$$CHCl_3 + Cl_2 = CCl_4 + HCl\uparrow$$

В колбе с обратным холодильником нагревают до кипения хлороформ и пропускают (*под тягой*) сухой хлор до прекращения выделения хлористого водорода. Реакцию рекомендуется проводить на ярком солнечном свету или в присутствии катализатора (небольшое количество $SbCl_3$ или ICl). Полученный препарат очищают, как указано в п. 3.

2. CCl_4 можно получить также хлорированием сероуглерода в присутствии иода в качестве катализатора:

$$CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$$

В CS_2 растворяют немного иода и пропускают (*под тягой*) сухой хлор при комнатной температуре до прекращения поглощения газа. Реакционную смесь перегоняют из колбы с дефлегматором, собирая фракцию с т. кип. 75—80 °С, и очищают, как описано в п. 3.

3. Препарат квалификации ч. д. а. можно получить из технического продукта или из продукта, полученного описанными выше способами.

В 500 мл CCl_4 вносят раствор 60 г NaOH в 500 мл этилового спирта, взбалтывают несколько раз и оставляют на ночь. Склянку CCl_4 помещают в водопроводную раковину и в жидкость пропускают по трубке струю воды до тех пор, пока вытекающая из крайней склянки вода будет нейтральна и при добавлении 10%-ного раствора $CuSO_4$ в 30%-ной CH_3COOH не будет давать желтого осадка ксантогената. После этого отделяют нижний слой CCl_4, приливают 100 мл 3%-ного раствора $KMnO_4$, несколько раз взбалтывают и снова отделяют нижний слой.

Полученный препарат сушат прокаленным $CaCl_2$ и перегоняют из колбы с эффективным дефлегматором на водяной бане, собирая фракцию с т. кип. 76,7—77,2 °С (первую фракцию около 45—60 мл с т. кип. до 76 °С отбрасывают).

Выход 250—260 г (~50%).

4. Для получения препарата квалификации ос. ч. рекомендуется метод очистки, основанный на сорбции примесей ионообменными смолами *.

В круглодонную колбу емкостью 500 мл аппарата Сокслета наливают 350 мл CCl_4 (ч. д. а.). Колбу присоединяют к экстрактору емкостью 250 мл, заполненному смесью (1 : 1) воздушно-сухой ионообменной смолы КУ-2 (в Н-форме) и смолы ЭДС-10П (в ОН-форме). Колбу нагревают на водяной бане 4 ч. За это время экстрактор 8—12 раз заполняется сконденсировавшимся CCl_4. Для окончательной очистки CCl_4 перегоняют из кварцевой колбы с дефлегматором.

Полученный препарат содержит примеси Ag, Cu, Al, Ti, Te, Ni, Mg, Mn, Sn, Pb, Cr, Sb в количествах не более $1\cdot10^{-6}$ — $1\cdot10^{-7}$%.

УРАН(V, VI) ОКИСЬ (УРАН ЗАКИСЬ-ОКИСЬ)

Uranium oxydato-oxydulatum	Uranoso-uranio oxide	Uranoxyduloxid, Uranouranioxid, Uranoctoxid

U_3O_8 Мол. в. 842,09

Свойства

Темно-зеленый порошок, пл. 8,30 г/см³. Растворим в кислотах, нерастворим в воде. При длительном прокаливании выше 1000 °С в атмосфере N_2 или CO_2 реактив переходит в UO_2.

* Андронов М. А., Мельников К. М., Певцов Г. А. Труды ИРЕА, 1966, т. 28, с. 223.

Приготовление

1. Препарат можно получить прокаливанием при 700—800 °С диураната аммония:

$$3(NH_4)_2U_2O_7 = 2U_3O_8 + 6NH_3\uparrow + O_2\uparrow + 3H_2O\uparrow$$

Диуранат аммония готовят, приливая в раствор азотнокислой или другой соли уранила водный аммиак; соль выделяется в виде желтого осадка.

2. U_3O_8 выделяется также разложением азотнокислого уранила $UO_2(NO_3)_2\cdot6H_2O$.

Теплый солянокислый раствор технической урановой кислоты H_2UO_4 насыщают (*под тягой*) сероводородом и оставляют на сутки. Выпавший осадок сульфидов мышьяка и других металлов отфильтровывают и в раствор вносят избыток NH_4OH и $(NH_4)_2CO_3$. Жидкость нагревают 5—10 мин и прибавляют $(NH_4)_2S$. Уран в виде комплексной аммонийной соли остается в растворе, в то время как остальные металлы третьей аналитической группы осаждаются. Осадок отфильтровывают. В фильтрат приливают соляную кислоту до кислой реакции раствора, кипятят до удаления CO_2, затем прибавляют NH_4OH и $(NH_4)_2S$ для осаждения сернистого уранила UO_2S в виде осадка шоколадного цвета.

Далее смесь нагревают для гидролиза UO_2S и до разрушения большей части $(NH_4)_2S$, отфильтровывают смесь $UO_2(OH)_2$ и серы, промывают водой и прокаливают на сильном пламени газовой горелки. Получившуюся U_3O_8 растворяют в HNO_3, раствор фильтруют, упаривают до появления кристаллической пленки и охлаждают. Кристаллическую массу азотнокислого уранила $UO_2(NO_3)_2\cdot6H_2O$ растворяют в диэтиловом эфире. Раствор фильтруют, фильтрат выпаривают (*огнеопасно!*) на водяной бане досуха и остаток сильно прокаливают. Образовавшуюся U_3O_8 для очистки снова растворяют в HNO_3 и повторяют последующие операции.

Выход до 90%.

УРАН(VI) ОКИСЬ (УРАН ТРЕХОКИСЬ, ОКИСЬ УРАНИЛА)

Uranium oxydatum	Uranium trioxide	Urantrioxid, Uranyloxid, Uransäureanhydrid

UO_3 Мол. в. 286,03

Свойства

Оранжево-желтый порошок, пл. 8,34 г/см³. При 450 °С реактив разлагается на U_3O_8 и O_2. Нерастворим в воде, растворяется в сильных кислотах и растворах карбонатов щелочных металлов.

Приготовление

1. Урановую кислоту H_2UO_4 сушат при 100 °С. Полученный порошок нагревают (*под тягой*) в открытом тигле при 250—300 °С, постоянно перемешивая до тех пор, пока он не примет кирпично-красную окраску.

2. UO_3 можно получить нагреванием диураната аммония:

$$2UO_2(NO_3)_2 + 6NH_4OH = (NH_4)_2U_2O_7\downarrow + 4NH_4NO_3 + 3H_2O$$

$$(NH_4)_2U_2O_7 = 2UO_3 + 2NH_3\uparrow + H_2O$$

Раствор азотнокислого уранила обрабатывают водным аммиаком. Выпавший желтый осадок диураната аммония отфильтровывают, сушат, тонко измельчают и малыми порциями нагревают в конической колбе на песочной бане 30 ч при 250—280 °С, постоянно перемешивая до получения однородного оранжево-желтого порошка.

3. UO_3 можно выделить из лабораторных отходов, содержащих соединения урана.

Регенерируемый раствор нагревают до 70—80°C и приливают 15—20%-ный раствор NaOH до ясно щелочной реакции на фенолфталеин. Выпавший диуранат натрия $Na_2U_2O_7$ собирают и перерабатывают по мере накопления.

Вносят 220 г $Na_2U_2O_7$ порциями по 20 г в раствор 155 мл HNO_3 (пл. 1,40) в 300 мл воды. Смесь нагревают до 70—80 °C и фильтруют через асбест. Фильтрат нагревают до кипения и приливают 400 мл NH_4OH (пл. 0,91). Выпавший желтый осадок $(NH_4)_2U_2O_7$ промывают 10—15 раз декантацией водой, добавляя иногда (для ускорения отстаивания) 10 мл 5%-ного раствора CH_3COONH_4.

Осадок растворяют в 50 мл 80%-ной CH_3COOH, нагревают до кипения и добавляют 200 мл 20%-ного раствора Na_2CO_3, при этом выпавший вначале осадок растворяется. Затем приливают 600 мл воды, нагревают до 70—80 °C и для осаждения P и As добавляют 100 мл 20%-ного NH_4OH и 50 мл магнезиальной смеси (приготовление см. в разд. «Магнезиальная смесь»). После отстаивания раствор фильтруют, вводят 120 мл HNO_3, кипятят и приливают 300 мл 20%-ного NH_4OH. Выпавший осадок $(NH_4)_2U_2O_7$ промывают 10 раз декантацией, растворяют в 50 мл 80%-ной CH_3COOH, нагревают до кипения и снова осаждают NH_4OH, добавляя его до явно ощутимого запаха NH_3. Осадок отфильтровывают, сушат при 110—115 °C и прокаливают при 270—300 °C до удаления NH_3. Выход 90 г.

УРАНИЛ АЗОТНОКИСЛЫЙ (УРАНИЛНИТРАТ)

Uranium nitricum — Uranyl nitrate — Uranylnitrat, Urannitrat

$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Мол. в. 502,13

Свойства

Прозрачные желтовато-зеленые ромбические призмы или пластинчатые кристаллы, флуоресцирующие зеленым цветом. Пл. 2,807 г/см³. Реактив расплывается во влажном и выветривается в сухом воздухе. Т. пл. 59,5 °C (плавится в кристаллизационной воде). При 65 °C переходит в $UO_2(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, при 110 °C — в $UO_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, при 170—180 °C полностью обезвоживается, выше 200 °C разлагается.

Хорошо растворим в этиловом спирте, диэтиловом эфире и ацетоне, растворим в воде, нерастворим в бензоле, толуоле и ксилоле. Препарат и его растворы следует хранить в темных плотно закрытых банках.

Приготовление

Препарат реактивной чистоты можно получить растворением трехокиси урана в азотной кислоте:

$$UO_3 + 2HNO_3 = UO_2(NO_3)_2 + H_2O$$

В нагретый до 75—80 °C раствор 39 мл HNO_3 (ч. д. и., пл. 1,40) в 200 мл воды постепенно вносят 71 г UO_3 (ч. д. а.). Раствор фильтруют, фильтрат упаривают при 75—80 C° до плотности 1,5 и затем продолжают упаривать при 60 °C до минимального объема и охлаждают до 20 °C. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на стеклянной пластинке при комнатной температуре.

Выход 100 г (80%).

Маточный раствор нагревают до кипения и приливают 40 мл 20%-ного NH_4OH. Выпавший осадок $(NH_4)_2U_2O_7$ промывают 1%-ным раствором NH_4NO_3, отсасывают на воронке Бюхнера и прокаливают 30—40 ч при 270—300 °C. Получается 13 г UO_3.

УРАНИЛ СЕРНОКИСЛЫЙ (УРАНИЛСУЛЬФАТ)

Uranium sulfuricum — Uranyl sulphate — Uranylsulfat

$UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ Мол. в. 420,14

Свойства

Зеленые кристаллы, немного выветривающиеся на воздухе. Пл. 3,28 г/см³. Реактив очень хорошо растворим в воде (60% безводной соли при 30 °C) и этиловом спирте, мало растворим в серной кислоте.

Приготовление

Препарат реактивной чистоты можно получить растворением трехокиси урана в серной кислоте:

$$UO_3 + H_2SO_4 = UO_2SO_4 + H_2O.$$

В нагретый до 80 °C раствор 17,5 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) в 375 мл воды вносят небольшими порциями 88 г UO_3, полученный раствор отфильтровывают. Фильтрат упаривают до потери в массе 190 г, охлаждают до 30—35 °C и оставляют на несколько дней. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в эксикаторе над конц. H_2SO_4.

Выход 100 г (80%). Об использовании маточных растворов см. в разд. «Уранил азотнокислый».

УРАНИЛ УКСУСНОКИСЛЫЙ (УРАНИЛАЦЕТАТ)

Uranium aceticum — Uranyl acetate — Uranylacetat

$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ Мол. в. 424,15

Свойства

Желтые кристаллы ромбической системы. Пл. 2,893 г/см³. При 100 °C гидрат теряет кристаллизационную воду. Растворим в воде (7,2% при 17 C°) и этиловом спирте. В водных растворах реактив восстанавливается на свету, выделяя фиолетовый осадок. Для приготовления растворов препарата следует добавлять в воду CH_3COOH.

Приготовление

Препарат реактивной чистоты можно получить растворением трехокиси урана в уксусной кислоте:

$$UO_3 + 2CH_3COOH = UO_2(CH_3COO)_2 + H_2O$$

В 500 мл 80%-ной CH_3COOH, нагретой до 75—80 °C, вносят постепенно 85 г UO_3 (ч. д. а.). Полученный раствор фильтруют. Фильтрат упаривают при 75—80 °C до образования кристаллической пленки и охлаждают до 15—20 °C. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 30 мл воды и сушат на стеклянном листе при комнатной температуре.

Выход 100 г (80%). Об использовании маточного раствора см. в разд. «Уранил азотнокислый».

ФОСГЕН (ХЛОРИСТЫЙ КАРБОНИЛ, ХЛОРОКИСЬ УГЛЕРОДА)

—	Phosgene Carbon oxychloride	Phosgen, Kohlenoxychlorid, Carbonylchlorid, Chlorkohlenoxid

$COCl_2$ Мол. в. 98,92

Свойства

Бесцветный газ с запахом гнилого сена. Т. пл. —126, т. кип. 8,2 °С при 760 мм рт. ст. При нормальных условиях 1 л $COCl_2$ весит 1,376 г. Мало растворим в воде, лучше растворяется в углеводородах (бензол, толуол и др.). Водой разлагается на CO_2 и HCl.

Фосген чрезвычайно ядовит. Вдыхание даже незначительных количеств фосгена весьма опасно, так как он обладает кумулятивным действием. При отравлении необходимо предоставить пострадавшему полный покой, полезно вдыхание паров этилового спирта, а также кислорода.

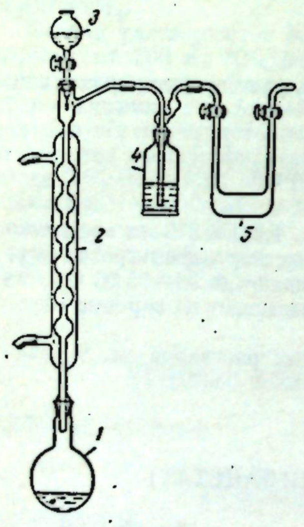


Рис. 56. Прибор для получения фосгена:
1 — реакционная колба; *2* — шариковый холодильник; *3* — капельная воронка; *4* — промывная склянка; *5* — приемник.

Приготовление

Работу следует проводить под сильной тягой; необходимо иметь наготове противогаз.

Фосген можно получить при взаимодействии четыреххлористого углерода и серного ангидрида:

$$CCl_4 + 2SO_3 = COCl_2 + (SO_2Cl)_2O$$

В круглодонной колбе *1* емкостью 300 мл, снабженной пришлифованным шариковым холодильником *2* (рис. 56)*, нагревают 100 мл CCl_4 на водяной бане до энергичного кипения, затем из капельной воронки *3* с остро оттянутым концом приливают по каплям в течение 2—3 ч 120 мл олеума (с содержанием свободного SO_3 80%).

Получающаяся равномерная струя $COCl_2$ поступает в промывную склянку *4* с конц. H_2SO_4 для улавливания паров SO_3 и $(SO_2Cl)_2O$ (пиросульфурилхлорид), а затем в приемник *5*, охлаждаемый смесью льда с солью. Промывная склянка несколько разогревается; ее охлаждают холодной водой. Фосген сжижается в приемнике и благодаря этому отделяется от других газов (N_2, O_2 и др.). После приливания всего олеума и ослабления газовыделения жидкость кипятят, чтобы выделить из нее растворенный фосген.

Небольшие количества CCl_4 и пиросульфурилхлорида, содержащиеся в сыром фосгене, удаляются при перегонке. Для этого сырой продукт перегоняют из колбы, нагревая ее рукой; газообразный фосген еще раз пропускают через промывную склянку с H_2SO_4 и конденсируют в приемнике.

ФОСФОНИЙ ИОДИСТЫЙ

Phosphonium jodatum	Phosphonium iodide	Phosphoniumjodid

PH_4I Мол. в. 161,91

Свойства

Крупные прозрачные с алмазным блеском тетраэдрические кристаллы. Пл. 2,86 г/см³. Т. возг. 62,3 °С; частично возгоняется уже при комнатной температуре.

---

* Узлы прибора следует соединять встык с помощью каучуковых трубок.

Приготовление

Иодистый фосфоний можно получить при взаимодействии трехфтористого фосфора с фосфором и водой:

$$6P + PI_3 + 12H_2O = 3PH_4I + 4H_3PO_4$$

В реторту с тубусом (или колбу Вюрца с очень широкой отводной трубкой) наливают 50—100 мл сухого сероуглерода, вытесняют из реторты воздух сухой CO_2, растворяют в CS_2 100 г белого фосфора (*огнеопасно!*) и при охлаждении вносят небольшими порциями 170 г I_2. Затем к реторте присоединяют холодильник, отгоняют CS_2 (*под тягой, огнеопасно!*) на водяной бане и удаляют последние количества его, пропуская ток CO_2 и слабо нагревая реторту.

После охлаждения к реторте вместо холодильника присоединяют длинную и широкую тонкостенную стеклянную трубку, конец которой соединяют

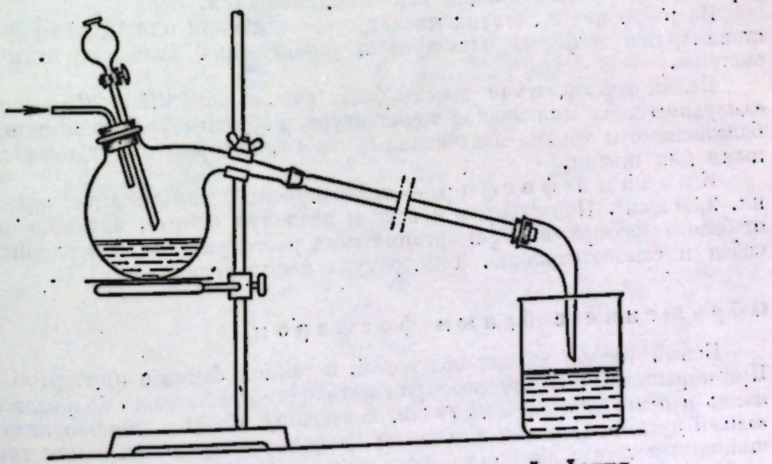


Рис. 57. Прибор для получения иодистого фосфония.

с аллонжем (рис. 57). Последний опускают в стакан с водой так, чтобы конец его не касался воды. Затем через тубус реторты из оттянутой на конце капельной воронки прибавляют по каплям 50 мл воды. Образующийся иодистый фосфоний конденсируется внутри реторты и в широкой трубке; выделяющийся одновременно в незначительном количестве HI поглощается водой в стакане. После приливания воды реторту нагревают сначала осторожно, затем до слабого каления и полностью перегоняют PH_4I в трубку. Препарат осаждается на стенках трубки в виде толстых корок, напоминающих NH_4Cl. После охлаждения трубку разбивают и извлекают препарат.

Выход 120 г (~46%).

Если на холодильную трубку снаружи надеть муфту * (как у холодильника Либиха), а вместо аллонжа присоединить колбочку с газоотводной трубкой, то PH_4I можно сублимировать в колбочку. Для этого через трубку с PH_4I пропускают очень медленный ток CO_2, а в муфту направляют ток горячей воды. За 2—3 ч в колбочке, охлаждаемой льдом, собирается 30—35 г хорошо образованных блестящих кристаллов PH_4I.

---

* В кн.: «Неорганические синтезы». Пер. с англ., под ред. Д. И. Рябчикова. Вып. II. М., Издатинлит, 1951. См. с. 140.

ФОСФОР

Phosphorus Phosphorus Phosphor

P Ат. в. 30,97

Свойства

Фосфор известен в нескольких аллотропических видоизменениях.

Белый фосфор — бесцветное прозрачное со слабым блеском вещество. Запах фосфора похож на чесночный. Пл. 1,82 г/см³. Т. пл. 44,1, т. кип. 275 °С. При хранении (под водой) слегка желтеет, поэтому его часто называют желтым фосфором. Летуч с водяными парами. На воздухе воспламеняется при 60 °С.

Почти нерастворим в воде (0,0003% при 15 °С), очень мало растворим в этиловом спирте и глицерине, значительно лучше — в диэтиловом эфире, бензоле, скипидаре и твердых маслах. Хорошо растворим в S_2Cl_2, PCl_3, PBr_3 и CS_2 (1 ч. CS_2 растворяет 18 ч. P). Бумага, смоченная раствором фосфора в CS_2, при высыхании самовоспламеняется.

Из растворов в летучих маслах при медленном охлаждении фосфор кристаллизуется в форме октаэдров и ромбических додекаэдров кубической системы.

Белый фосфор *весьма ядовит* (смертельная доза 0,1 г). Способен к *самовозгоранию* даже при низкой температуре. Горящий фосфор причиняет очень болезненные и трудно излечиваемые ожоги, которые могут оказаться опасными для жизни.

Красный фосфор — темно-красный кристаллический порошок, пл. 2,20 г/см³. Нерастворим в воде и этиловом спирте, а также (в отличие от белого фосфора) в CS_2 и органических растворителях. Не ядовит. Не способен к самовозгоранию. Температура воспламенения 240 °С.

Обращение с белым фосфором

Белый фосфор хранят под водой, в темной банке с притертой пробкой. При обращении с белым фосфором необходимо *соблюдать большую осторожность и осмотрительность (очки, перчатки). Фосфор никогда нельзя брать голыми руками.* Палочки или куски фосфора вынимают из банки тигельными щипцами и тотчас же помещают в наполненный водой широкий толстостенный кристаллизатор (или в плоскую фарфоровую чашку или ступку). В случае необходимости фосфор измельчают под водой, разрезая его ножом. При этом фосфор придерживают тигельными щипцами; нож полезно слегка подогреть в теплой воде. Кусочки фосфора переносят пинцетом в реакционный сосуд; остаток фосфора следует тотчас же поместить в банку, из которой он был взят, и банку немедленно закрыть. Если требуется сухой фосфор, то кусочки его *быстро* обжимают между листами фильтровальной бумаги.

Загоревшийся фосфор тушат водой. Поэтому при работе с фосфором всегда должны стоять наготове большая кружка с водой и наполненная водой фарфоровая чашка.

При ожогах горящим фосфором обожженный участок кожи следует *немедленно и тщательно* промыть сначала водой, затем разбавленным раствором хлорной извести; еще лучше сначала тщательно промыть кожу 10%-ным раствором $KMnO_4$ или $AgNO_3$, а затем уже водой. При кровоточащем ожоге нельзя останавливать кровь, наоборот, нужно способствовать кровотечению, чтобы предупредить более глубокое проникновение фосфора. При ожогах или отравлениях фосфором после оказания первой помощи следует немедленно обратиться к врачу.

Очистка белого фосфора

При работе с расплавленным белым фосфором необходимо иметь наготове ящик с песком для засыпания фосфора в случае его воспламенения.

1. Продажный фосфор, упакованный в жестяные банки, часто покрывается черным налетом. Перед применением такого фосфора его выдерживают сутки в 5%-ной HNO_3 и затем промывают дистиллированной водой *.

2. Пожелтевший вследствие долгого хранения фосфор для обесцвечивания расплавляют (100 вес. ч.) под водой, содержащей 3,5 вес. ч. $K_2Cr_2O_7$ и 3,5 вес. ч. H_2SO_4 на 100 вес. ч. воды.

3. Для получения гранулированного препарата фосфор помещают в толстостенную стеклянную банку, заливают теплой водой или водным раствором мочевины и, плотно закрыв банку, перемешивают (лучше на механическом встряхивателе) до тех пор, пока расплавленный фосфор не затвердеет. Фосфор получается в виде мелких шариков.

4. Фосфор в палочках можно приготовить следующим образом.

Из стеклянной трубки диаметром 7—8 мм изготавливают «шприц». Для этого в трубку в качестве поршня вводят корковую пробку, обмотанную для уплотнения льняной ниткой или асбестовым шнуром и прочно закрепленную на толстой железной проволоке.

В фарфоровую чашку помещают куски белого фосфора, заливают горячей водой и нагревают при 65 °С до расплавления. В расплавленный фосфор погружают шприц и, медленно поднимая поршень, засасывают фосфор в трубку. Шприц с фосфором быстро переносят в чашку с ледяной водой и после охлаждения палочку фосфора выдавливают из шприца в воду.

Приготовление красного фосфора

1. Красный фосфор можно получить нагреванием белого фосфора при 250 °С.

В колбу вносят сухой белый фосфор, колбу закрывают пробкой с двумя трубками и устанавливают ее в масляную баню. Током сухого CO_2 вытесняют из колбы воздух. После этого отводную трубку закрывают и содержимое колбы нагревают 30—40 ч при 250—260 °С.

Для отделения полученного красного фосфора от оставшегося белого фосфора в колбу после охлаждения приливают немного CS_2 и затем раствор $CaCl_2$ (пл. 1,349—1,384). Раствор белого фосфора в CS_2 всплывает, а красный фосфор остается на дне. Его отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат в вакууме на водяной бане.

С сероуглеродным раствором белого фосфора следует обращаться осторожно, так как при испарении растворителя остающийся мелкораздробленный фосфор самовозгорается.

2. Для очистки продажный красный фосфор (100 г) кипятят сначала 24 ч с 7%-ным раствором NaOH, затем еще 24 ч с водой. Воду сливают, осадок фосфора тщательно промывают водой до нейтральной реакции и сушат в вакууме над P_2O_5.

ФОСФОР БРОМОКИСЬ [ФОСФОР(V) ОКСОБРОМИД]

Phosphorus oxybromatus Phosphorus oxybromide Phosphoroxybromid

$POBr_3$ Мол. в. 286,70

Свойства

Бесцветная кристаллическая масса, пл. 2,82 г/см³. Т. пл. около 55, т. кип. 193 °С. Растворима в диэтиловом эфире, хлороформе, сероуглероде и скипидаре. Водой постепенно разлагается с образованием H_3PO_4 и HBr, с этиловым спиртом выделяет бромистый этил.

---

* Об очистке белого фосфора перегонкой с водяным паром см. Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г. Брауэра. Пер. с нем. М., Издатинлит, 1956. 895 с. См. с. 254.

Приготовление

Бромокись фосфора реактивной чистоты можно получить при взаимодействии трехбромистого фосфора, брома и щавелевой кислоты:

$$PBr_3 + Br_2 + H_2C_2O_4 = POBr_3 + 2HBr + CO\uparrow + CO_2\uparrow$$

Работу следует проводить под тягой.

Собирают прибор, как показано на рис. 58. Колбу Кляйзена *1* емкостью 1 л соединяют с помощью шлифов с капельной воронкой *2* и холодильником *3* (длиной 75 см). К холодильнику присоединяют U-образную трубку *4* с $CaCl_2$ и далее три склянки (первая пустая, остальные с водой для поглощения HBr).

В колбу вносят 175 мл PBr_3 (ч.) и 190 г безводной щавелевой кислоты (ч.), перемешивают стеклянной палочкой и слегка подогревают. Из капельной воронки в течение 1—1,5 ч приливают 50 мл брома (ч.), после чего удаляют воронку, осторожно перемешивают содержимое колбы длинной стеклянной палочкой и приливают из капельной воронки еще 72 мл брома за 2 ч. Температуру реакционной смеси поддерживают не выше 55 °С. В ходе реакции смесь постепенно превращается в темно-коричневую жидкость с белой пеной. Признаком окончания реакции служит исчезновение пены (обычно реакция заканчивается через 1 ч после введения всего количества брома). По окончании реакции избыток брома отгоняют при 60 °С. Затем водяной холодильник заменяют на воздушный с приемником, защищенным от влаги воздуха хлоркальциевой трубкой, и реакционную смесь перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 190—194 °С (при 173 °С отгоняется непрореагировавший PBr_3).

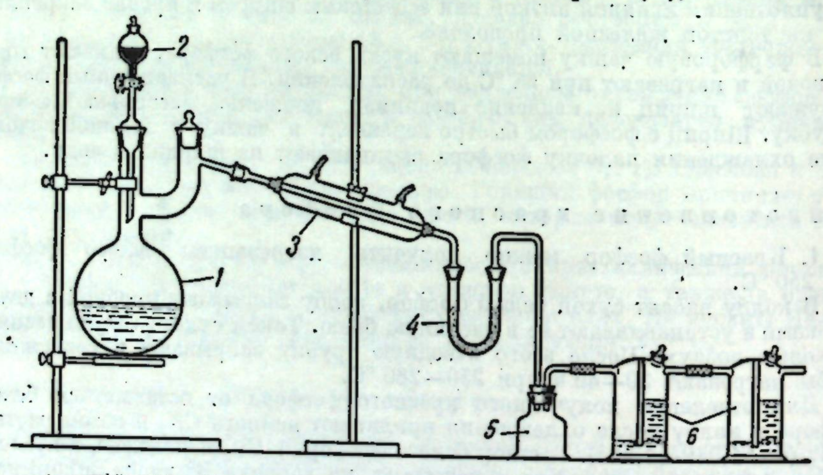


Рис. 58. Прибор для получения бромокиси фосфора:

1 — колба Кляйзена; *2* — капельная воронка; *3* — холодильник; *4* — U-образная трубка; *5* — приемник брома; *6* — склянки Тищенко.

Выход 300—330 г (57—61%).

Все операции синтеза, включая перегонку, следует проводить в один день, так как возможно разложение $POBr_3$.

Для окончательной очистки препарат перегоняют еще раз из колбы с пришлифованным холодильником и приемником, защищенным от влаги воздуха. Собирают фракции с т. кип. 188—192, 192—194 и 194—197 °С. Вторая фракция представляет собой готовый препарат. Остальные фракции при двух-трехкратной перегонке дают еще некоторое количество чистого препарата. Закристаллизовавшуюся массу $POBr_3$ расплавляют, разливают в большие ампулы (по 100 г) и после охлаждения ампулы запаивают.

ФОСФОР ПЯТИБРОМИСТЫЙ [ФОСФОР(V) БРОМИД]

Phosphorus pentabromatus	Phosphorus pentabromide	Phosphorpentabromid

PBr_5 Мол. в. 430,52

Свойства

Кристаллическая масса (кристаллы ромбической системы) от желтого до оранжево-красного цвета. При 106 °С реактив распадается на PBr_3 и Br_2. Водой разлагается с образованием H_3PO_4 и HBr.

Приготовление

Препарат квалификации ч. можно получить при действии брома на трехбромистый фосфор:

$$PBr_3 + Br_2 = PBr_5$$

В ампулу емкостью 50 мл (рис. 59) вносят 27 мл PBr_3 (ч.). На верхнюю часть ампулы укрепляют, как показано на рисунке, широкую воронку со снегом, служащую холодильником. Содержимое ампулы нагревают почти до кипения и из капельной воронки приливают (*под тягой*) по каплям 15 мл брома (х. ч.). Затем воронки удаляют, ампулу охлаждают 30 мин в эксикаторе с конц. H_2SO_4, закрывают корковой пробкой, переворачивают вверх дном (подставив под нее чашку) и оставляют на ночь. Если за это время над пробкой соберется жидкость (избыток PBr_3), то пробку открывают, дают жидкости стечь и закрытую ампулу оставляют еще на сутки. Если жидкость не появляется, ампулу запаивают.

Выход ~100%.

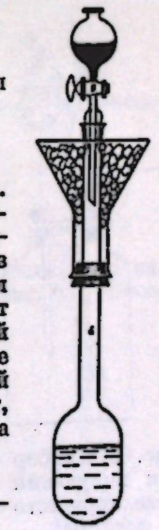


Рис. 59. Прибор для получения пятибромистого фосфора.

ФОСФОР ПЯТИХЛОРИСТЫЙ [ФОСФОР(V) ХЛОРИД]

Phosphorus pentachloratus	Phosphorus pentachloride	Phosphorpentachlorid

PCl_5 Мол. в. 208,24

Свойства

Белая или слабо-желтоватая твердая кристаллическая масса (кристаллы тетрагональной системы). Пл. 2,11 г/см³. При 159—162 °С возгоняется (с частичным разл.), плавится при 166,8 °С под давлением. При 300 °С полностью разлагается на PCl_3 и Cl_2.

На воздухе жадно притягивает влагу и разлагается на $POCl_3$ и HCl. Реактив следует хранить в тщательно высушенной стеклянной банке с плотно закрытой пропарафиненной корковой пробкой или пришлифованной пробкой, которую смазывают вазелином. Если препарат недостаточно защищен от влаги, то вскоре наступает заметное разложение, образующийся хлористый водород создает внутри сосуда повышенное давление, которое приподнимает пробку, и влага воздуха попадает в сосуд и действует на препарат.

Приготовление

1. Препарат квалификации ч. д. а. можно получить при действии хлора на треххлористый фосфор*:

$$PCl_3+Cl_2=PCl_5$$

В широкогорлую толстостенную банку, охлаждаемую водой или снегом, наливают PCl_3 (ч.) и пропускают (*под тягой*) в него высушенный серной кислотой хлор через широкую газоподводящую трубку, конец которой не должен быть погружен в жидкость во избежание забивания ее кристаллами PCl_5. Когда реакционная масса станет кашицеобразной, ее перемешивают толстой стеклянной палочкой, снова пропускают хлор и так поступают до тех пор, пока не получится совершенно сухой кристаллический препарат. Затем банку заполняют хлором и оставляют на 1 ч. Если хлор больше не поглощается (слабо-зеленая окраска газа в банке), то газ вытесняют из банки сухой CO_2 и затем препарат фарфоровым шпателем переносят в сухую банку с притертой пробкой.

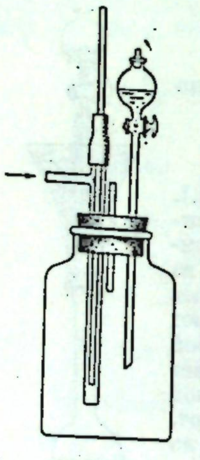


Рис. 60. Прибор для получения пятихлористого фосфора.

Реакцию удобно проводить в приборе (рис. 60) следующим образом. Банку, имеющую притертую стеклянную пробку, закрывают резиновой пробкой с боковым прорезом и двумя отверстиями. Через одно отверстие вставляют капельную воронку с PCl_3, через другое — трубку, подводящую хлор. Вместо бокового прореза в пробке можно вставить через третье отверстие в пробке отрезок стеклянной трубки, как показано на рисунке. Внутрь трубки для подачи хлора вставляют в отрезке резиновой трубки свободно передвигаемую стеклянную палочку для очистки нижнего конца трубки от образующихся кристаллов.

В банку по каплям приливают PCl_3 и пропускают хлор с такой скоростью, чтобы на каждую каплю PCl_3 приходился избыток хлора. По окончании реакции хлор пропускают еще 3 мин, затем вынимают резиновую пробку и банку закрывают притертой пробкой, смазав шлиф вазелином.

2. В толстостенную банку помещают раствор 150 г белого фосфора в 600 мл CS_2 (*огнеопасно!*) и через раствор пропускают (*под тягой*) хлор, при этом банку несколько охлаждают водой**. Сначала образуется раствор PCl_3 в сероуглероде, затем из раствора выпадает желтовато-белая масса PCl_5. Реакцию заканчивают, когда хлор перестанет поглощаться. Реакционную массу переносят в колбу и, нагревая на заранее нагретой водяной бане, осторожно отгоняют CS_2. Оставшийся PCl_5 переносят в тщательно высушенную банку.

* Для получения PCl_5 высокой чистоты рекомендуется обработка хлором перегретых паров PCl_3. Установка для этой цели описана в работе Черных В. Я., Таланова Н. Д., Смирнова И. Н. Информ. бюл. «Промышленность химических реактивов», 1965, т. 3, № 9, с. 24.

** Следует помнить, что при сильном охлаждении в полученном препарате может оказаться примесь свободного фосфора, способная вызвать взрыв.

ФОСФОР ТРЕХБРОМИСТЫЙ [ФОСФОР(III) БРОМИД]

Phosphorus tribromatus | Phosphorus tribromide | Phosphortribromid

PBr_3 Мол. в. 270,70

Свойства

Бесцветная легко подвижная, остро пахнущая, чрезвычайно едкая жидкость, сильно дымящая на воздухе. Пл. 2,852 г/см³ при 15 °С. Т. пл. —40, т. кип. 172,9 °С. Растворима в диэтиловом эфире, ацетоне, хлороформе, бензоле, сероуглероде и четыреххлористом углероде. Водой реактив разлагается (с сильным выделением тепла), образуя H_3PO_3 и HBr, с этиловым спиртом выделяет бромистый этил.

Приготовление

Препарат можно получить синтезом из красного фосфора и брома:

$$2P+3Br_2=2PBr_3$$

$$2P+5Br_2=2PBr_5$$

$$3PBr_5+2P=5PBr_3$$

В трехгорлую колбу емкостью 0,5 л, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и газоподводящей трубкой (рис. 61), вносят 100 г сухого красного фосфора. Все пробки должны быть изготовлены из асбеста, еще лучше, если все узлы прибора соединены на шлифах. Колбу заполняют сухим CO_2, затем трубку, подводящую CO_2, отсоединяют и горло закрывают пробкой, свернутой из асбеста*. Из капельной воронки приливают (*под тягой*) 78 мл брома спачала медленно, по каплям, так как первые капли вызывают сильную вспышку**; затем скорость приливания постепенно увеличивают. По мере накопления слоя PBr_3, реакция идет более равномерно.

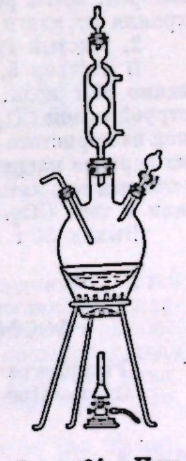


Рис. 61. Прибор для получения трехбромистого фосфора.

Колба вскоре заполняется бурыми парами брома, вследствие того, что фосфор обволакивается слоем твердого PBr_5, препятствующим основной реакции. Для перевода PBr_5 в PBr_3 реакционную массу необходимо подогреть, удобнее всего на воздушной бане (воронке Бабо). Если твердый PBr_5 осядет в верхней части колбы, приток брома прекращают и, нагревая до кипения PBr_3, смывают PBr_5 вниз, где он переходит снова в PBr_3.

Когда значительная часть фосфора прореагирует, прекращают нагревание и приливание брома и, если нужно получить большее количество PBr_3, вносят новую порцию фосфора (100 г) и далее проводят реакцию, как указано выше. Затем темно-красную жидкость охлаждают, сливают ³/₄ ее, а к оставшейся части добавляют фосфор и повторяют синтез.

Реакционную жидкость перегоняют в приборе на шлифах, собирая фракцию с т. кип. 170—172 °С в приемник, защищенный от влаги воздуха. Полученную мутноватую жидкость с желтым оттенком еще раз перегоняют в вакууме при 10—25 мм рт. ст.,

* Необходимо следить, чтобы пробка возможно меньше входила внутрь горла, так как в условиях реакции асбест очень плотно пристает к стеклу.

** Реакция протекает гораздо спокойнее, если фосфор предварительно смочить 10—20 мл готового PBr_3.

добавив 3—5 капель брома. Когда начнет отгоняться уже не красная, а слабо-желтая жидкость, меняют приемник и продолжают перегонку, собирая PBr_3 до момента резкого повышения точки кипения.

Выход из 100 г фосфора ~750 г (86%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч.

ФОСФОР ТРЕХИОДИСТЫЙ [ФОСФОР(III) ИОДИД]

Phosphorus trijodatus	Phosphorus triiodide	Phosphortrijodid

PI_3 Мол. в. 411,69

Свойства

Интенсивно-красные кристаллы гексагональной системы. Т. пл. 61 °С. На влажном воздухе реактив быстро разлагается.

Приготовление

1. Препарат можно получить, действуя иодистым водородом на треххлористый фосфор:

$$PCl_3 + 3HI = PI_3 + 3HCl$$

В раствор PCl_3 в четыреххлористом углероде пропускают сухой иодистый водород, затем реакционную жидкость выпаривают в вакууме досуха, предохраняя от влаги воздуха.

2. Чистый PI_3 можно получить синтезом из фосфора и иода *.

В раствор 5,4 г белого фосфора в 90 мл CS_2 (*огнеопасно!*) вносят постепенно 66 г иода, предварительно вытеснив воздух из реакционного сосуда струей сухой CO_2. Полученный раствор фильтруют через воронку с пластинкой из пористого стекла в атмосфере CO_2 и выпаривают (*под тягой, огнеопасно!*) на заранее нагретой водяной бане почти досуха. Незначительное количество оставшегося маточного раствора сливают и PI_3 сушат при 80 °С в вакууме или в токе CO_2.

Выход 50 г (70%).

ФОСФОР ТРЕХОКИСЬ (ФОСФОРИСТЫЙ АНГИДРИД)

Phosphorus trioxydatus	Phosphorus trioxide	Phosphortrioxid

P_4O_6 Мол. в. 219,88

Свойства

Белые кристаллы моноклинной системы, пл. 2,135 г/см³ при 15 °С. При 23,8 °С реактив плавится в бесцветную прозрачную очень подвижную жидкость. В атмосфере инертного газа кипит при 173 °С (без разл.). Растворим в диэтиловом эфире, бензоле и сероуглероде. В холодной воде медленно растворяется с образованием H_3PO_3. С горячей водой реагирует очень бурно, превращаясь в красную недокись фосфора P_4O, красный фосфор, H_3PO_4 и PH_3. На рассеянном дневном свету медленно желтеет; на прямом солнечном свету приобретает красную окраску. На воздухе быстро окисляется, при 70 °С даже загораясь.

Трехокись фосфора почти так же *ядовита*, как и белый фосфор.

* Biltz W., Sapper A. Z. anorg. Chem., 1932, Bd. 203, S. 280.

Приготовление

1. Обычный способ получения P_4O_6 основан на окислении фосфора при недостатке кислорода:

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$$

$$6P_2O_5 + 8P = 5P_4O_6$$

Собирают прибор, как показано на рис. 62. Трубка для сожжения *1* диаметром 35—40 мм должна быть изогнута, чтобы расплавленный фосфор не выливался. К этой трубке присоединяют медную трубку *2*, окруженную более широким медным кожухом *4*, образующим холодильник. Кожух заливают водой через штуцер *3*. В конец трубки *2* вводят рыхлую пробку из стеклянной ваты длиной в 50 мм (на рисунке не показана). Трубку *2* соединяют с U-образной конденсационной трубкой *5* (длина колена не менее 300 мм);

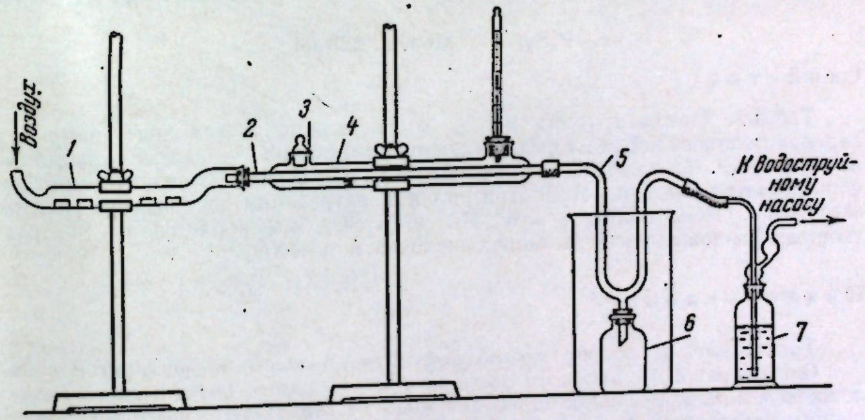


Рис. 62. Прибор для получения трехокиси фосфора:
1 — трубка для сожжения фосфора; *2* — медная трубка; *3* — штуцер; *4* — медный кожух; *5* — U-образная конденсационная трубка; *6* — приемник; *7* — промывная склянка.

в месте изгиба трубки впаяна отводная трубка. Последнюю соединяют плотно подогнанной пробкой с маленькой банкой *6*, служащей приемником расплавленного препарата. U-образную трубку и приемник *6* погружают в охладительную смесь. Для более полной конденсации можно последовательно соединить две U-образные трубки. В промывную склянку *7* наливают конц. H_2SO_4; кислота препятствует попаданию водяных паров в прибор; кроме того, по той же склянке контролируют скорость струи воздуха.

В трубку для сожжения вносят кусочки белого фосфора (по 25 мм), включают водоструйный насос, несколько мгновений маленьким пламенем нагревают фосфор (у переднего конца трубки) до его воспламенения и через прибор просасывают энергичную струю воздуха так, чтобы температура воды в холодильнике все время была около 50 °С. Лишь к концу операции допускается повышение температуры до 60 °С. Через 30 мин после воспламенения фосфора в конденсационной трубке собирается P_4O_6 в виде снежно-белой воскообразной массы. Если пробка из стеклянной ваты достаточно плотна и температура воды не превышает 60 °С, то P_2O_5 в трубку *5* совсем не попадает, а свободный фосфор попадает в очень малых количествах. Реакцию во избежание окисления продукта до P_2O_5 заканчивают, когда израсходовано 4/5 взятого фосфора. U-образную трубку вынимают из охлаждающей смеси и нагревают, при этом расплавленная P_4O_6 стекает в склянку *6*.

Препарат хранят в закрытых стеклянных трубках, воздух из которых вытеснен CO_2. Выход ~90% (от израсходованного фосфора).

2. Для очистки сырого P_4O_6, полученного по описанной выше методике, от примеси красного фосфора и других окислов фосфора рекомендуется расплавленный P_4O_6 отфильтровать через тонкую стеклянную вату.

Другой метод очистки * основан на том, что при 30 °C и давлении 1—3 мм рт. ст. P_4O_6 удается легко отогнать от большинства примесей, так как давление паров P_4O_6 в этих условиях значительно выше, чем примесей. Для удаления увлеченных паров белого фосфора перед приемником устанавливают две последовательно соединенные колонки с P_2O_5, нагретые до 30 °C.

ФОСФОР ТРЕХСЕРНИСТЫЙ [ФОСФОР СУЛЬФИД]

Phosphorus sulfuratus	Phosphorus sulphide	Phosphorsesquisulfid Tetraphosphortrisulfid

P_4S_3 Мол. в. 220,09

Свойства

Твердая черная хрупкая масса. В совершенно чистом виде, например перекристаллизованный из расплавленного нафталина, — желтые кристаллы, пл. 2,03 г/см^3. Т. пл. 172,5, т. кип. 407,5 °C. На воздухе становится липким и разлагается, выделяя H_2S. При сильном нагревании на воздухе реактив загорается. Нерастворим в воде, HCl и H_2SO_4, растворяется в CS_2; растворим с разложением в растворах щелочей и в HNO_3.

Приготовление

Трехсернистый фосфор можно получить синтезом из фосфора и серы. Смешивают 310 г красного фосфора с 480 г серного цвета и смесь вносят ложкой в тигель, предварительно нагретый на горелке. По внесении каждой порции тигель закрывают крышкой; тотчас же начинается реакция. После введения всей смеси тигель охлаждают так, чтобы масса еще оставалась жидкой, и выливают содержимое на железный лист. Затвердевший продукт еще теплым разрезают на куски и складывают в плотно закрывающуюся банку.

ФОСФОР ТРЕХХЛОРИСТЫЙ [ФОСФОР(III) ХЛОРИД]

Phosphorus trichloratus	Phosphorus trichloride	Phosphortrichlorid

PCl_3 Мол. в. 137,33

Свойства

Бесцветная легкоподвижная жидкость, дымящая на воздухе. Пл. 1,556 г/см^3. Т. пл. —92, т. кип. 76,6 °C. Смешивается с диэтиловым эфиром, хлороформом, бензолом и сероуглеродом, водой и этиловым спиртом разлагается.

Трехxлористый фосфор вызывает раздражение слизистых оболочек.

---

* H e i n z D. Z. anorg. Chem., 1966, Bd. 347, № 3—4, S. 167. Там же описана аппаратура для получения P_4O_6 сжиганием белого фосфора в токе O_2 при 550—625 °C.

Приготовление

Трехxлористый фосфор можно получить хлорированием фосфора:

$$2P + 3Cl_2 = 2PCl_3$$

Реакцию проводят в реторте *1* емкостью 0,5 л (рис. 63) с загнутым вертикально вниз горлом, которое соединяют с приемником — колбой *3*, имеющей отросток под углом 45°; если такой колбы нет, можно воспользоваться круглодонной колбой и двугорлой насадкой. Отросток колбы *3* соединяют с обратным холодильником *4*, закрытым хлоркальциевой трубкой *5* для предохранения от влаги воздуха. Приемник помещают в холодную воду.

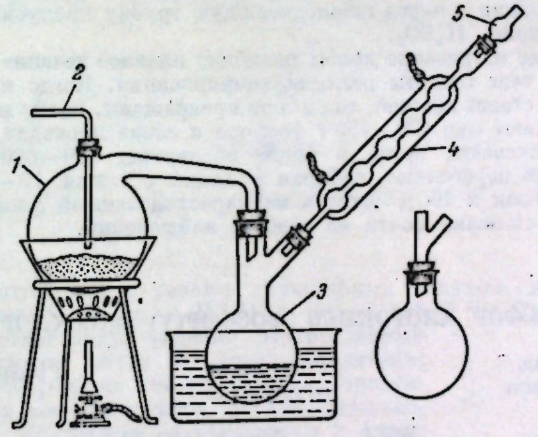


Рис. 63. Прибор для получения треххлористого фосфора:

1 — реторта с тубусом; *2* — газоподводящая трубка; *3* — приемник; *4* — обратный холодильник; *5* — хлоркальциевая трубка.

В реторту вносят 100 г сухого красного фосфора * и через тубус опускают стеклянную трубку *2* (диаметром 8—10 мм) так, чтобы конец ее приблизительно на 3 см не доходил до поверхности фосфора. Из прибора вытесняют воздух, пропуская через трубку *2* ток сухой CO_2, реторту нагревают до появления в верхней ее части возгона белого фосфора и после этого по трубке *2* пропускают (*под тягой*) ток совершенно сухого хлора.

Начало реакции замечают по появлению бледного пламени у конца трубки *2*. Нагревание и ток хлора регулируют таким образом, чтобы, с одной стороны, не было возгона белого фосфора (в противном случае увеличивают ток хлора и уменьшают нагревание), а с другой — не выделялся твердый PCl_5 (если он образуется, то усиливают нагревание и уменьшают ток хлора). Можно регулировать процесс, передвигая по вертикали трубку *2*. Для удаления белого фосфора трубку поднимают выше, для удаления PCl_5 трубку опускают. Необходимая температура поддерживается в основном за счет теплоты реакции. Реакцию ведут до израсходования приблизительно $^3/_4$ всего фосфора. Получаемый PCl_3 перегоняется в колбу *3*. В нем может быть примесь белого фосфора, для удаления которой рекомендуется пропустить через жидкость несколько пузырьков хлора. Если имеется примесь PCl_5, то прибавляют немного красного фосфора, нагревают до 60 °C и взбалтывают,

---

* Иногда в ходе реакции фосфор спекается и пристает к стенкам реторты; этого можно избежать, если фосфор предварительно промыть и высушить на водяной бане.

находящийся в жидкости и на стенках колбы твердый PCl_5 переходит в жидкий PCl_3. Для окончательной очистки PCl_3 перегоняют из колбы Вюрца, собирая фракцию с т. кип. 75—77 °С, при этом избыток фосфора остается в колбе.

Выход 265 г (60%).

2. Значительно равномернее протекает хлорирование в жидкой фазе:

$$2P + 5Cl_2 = 2PCl_5$$

$$3PCl_5 + 2P = 5PCl_3$$

В круглодонную трехгорлую колбу емкостью 1 л, снабженную обратным холодильником, мешалкой и газоподводящей трубкой, помещают 100 мл PCl_3* и 100 г красного фосфора. Содержимое колбы нагревают до 50—60 °С при перемешивании и через газоподводящую трубку пропускают ток хлора, высушенного конц. H_2SO_4.

Дальнейшее нагревание колбы излишне: плавное течение процесса обеспечивается за счет теплоты реакции хлорирования. Когда почти вся реакционная смесь станет жидкой, ток хлора прекращают, колбу несколько охлаждают, добавляют еще 100—150 г фосфора и снова проводят хлорирование. Процесс заканчивают, когда в колбе образуется 500—600 мл жидкости. Для очистки ее перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 73—77 °С.

Выход близок к 100% (считая на израсходованный фосфор). Препарат очень чист. Установка почти не требует наблюдений.

ФОСФОР ХЛОРОКИСЬ [ФОСФОР(V) ОКСОХЛОРИД]

Phosphorus oxychloratum | Phosphorus oxychloride | Phosphoroxychlorid

$POCl_3$ Мол. в. 153,33

Свойства

Бесцветная, сильно преломляющая свет жидкость, с резким запахом, напоминающим PCl_3. Пл. 1,675 г/см³. Т. пл. 1,2, т. кип. 105 °С. Во влажном воздухе дымит.

Приготовление

1. Хлорокись фосфора обычно готовят окислением треххлористого фосфора хлорноватокислым калием:

$$3PCl_3 + KClO_3 = 3POCl_3 + KCl$$

В круглодонную колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, помещают в 5 мл PCl_3 и *порциями не больше 0,5—1 г* вносят 33 г тонкорастертого $KClO_3$. Реакция протекает очень бурно, сопровождается сильным потрескиванием и даже появлением пламени. Поэтому порцию $KClO_3$ можно добавлять только после окончания бурной реакции предыдущей порции $KClO_3$ с PCl_3. По окончании реакции (последние порции $KClO_3$ не реагируют) жидкость переливают в колбу Вюрца и перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 105—108 °С.

Выход 105 г (94%).

Если в распоряжении имеется небольшое количество готового $POCl_3$, то описанную выше методику можно несколько изменить, чтобы обеспечить более спокойное течение реакции.

---

* Если нет готового PCl_3, то можно начать хлорирование сухого красного фосфора. В этом случае хлорирование следует вести медленно, пока в колбе не образуется хотя бы 20—30 мл PCl_3.

В круглодонную колбу емкостью 100—150 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 16 г тонкорастертого $KClO_3$ и 20 г $POCl_3$. В верхний конец холодильника вставляют свободно (без пробки) капельную воронку с 32 мл PCl_3. Вначале PCl_3 добавляют редкими каплями (реакция протекает энергично, сопровождается вскипанием жидкости). Когда будет введено 15—20 мл PCl_3 скорость приливания можно несколько увеличить. По окончании реакции $POCl_3$ отгоняют на масляной бане, нагретой до 150 °С.

Выход 72,5 г (95,5%).

2. $POCl_3$ получается в качестве побочного продукта при синтезе хлористого тионила (см. разд. «Тионил хлористый»). Полученную этим методом фракцию с т. кип. выше 100 °С, состоящую из неочищенной $POCl_3$, перегоняют, собирая фракцию с т. кип. 104—108 °С.

ФТОР

Fluorum | Fluorine | Fluor

F_2 Мол. в. 38,00

Свойства

Бледно-желтый газ с резким характерным запахом, напоминающим запах хлора и озона. Т. пл. —219,61, т. кип. —183,13 °С. Химически очень активен. Разлагает воду, выделяя озонированный кислород. Реагирует почти со всеми элементами, в том числе с инертными газами. Многие органические вещества воспламеняются при соприкосновении с фтором. Устойчивы по отношению к фтору при температуре до 200—300 °С Cu, Mg, Ni, сплав монельметалл (из-за образования защитной пленки фторидов).

Фтор *чрезвычайно ядовит*. Сильно раздражает дыхательные пути, вызывает ожоги. Поражения фтором опасны для жизни.

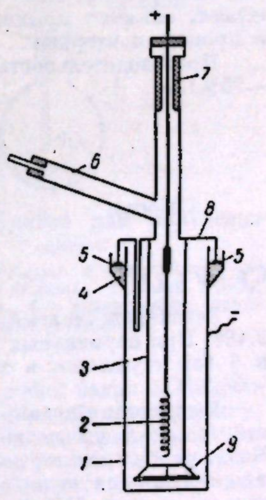


Рис. 64. Схема электролизера для получения фтора:

1 — корпус ячейки; 2 — анод; 3 — цилиндр; 4 — кольцевой желоб для крепления крышки; 5 — изоляторы; 6 — газоотводная трубка; 7 — пробка; 8 — крышка ячейки. 9 — медная пластинка

Приготовление

Работу следует проводить под сильной тягой. Руки защищают толстыми резиновыми перчатками, глаза — очками. Рекомендуется применение защитных плексигласовых щитков для лица и резиновых фартуков.

Фтор можно получить электролизом расплавленных кислых фторидов KF·HF (при 260—280 °С) и KF·3HF (при 75—100 °С). Более доступным сырьем является соль KF·HF, которую легко приготовить, не пользуясь крайне опасным безводным фтористым водородом. Низкотемпературный электролиз KF·3HF имеет то преимущество, что он протекает более гладко и реже сопровождается выбросами расплавленного электролита.

Простейшая электролитическая ячейка * для проведения низкотемпературного разложения KF·3HF показана на рис. 64. Корпус ячейки 1 готовят

---

* Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г. Брауера. Пер. с нем. М., Издатинлит, 1956, 895 с. См. с. 92.

из отрезка медной трубы диаметром 100 мм, высотой 300 мм и толщиной стенок около 2 мм. Стенки ячейки служат катодом. Вся пайка корпуса ячейки проводится только твердым припоем. Анодом служат спираль *2* из толстой (2—3 мм) никелевой проволоки, которая помещена в медном (лучше никелевом) цилиндре *3* и закреплена в пробке *7* из плавикового шпата, уплотняемой замазкой из свинцового глета с глицерином *. Крышка *8* ячейки с цилиндром опирается на три изолятора *5* от влажного воздуха (на рисунке показано два, находящиеся в кольцевом желобке *4*). Для изоляции желобок заполняют порошком CaF_2 и уплотняют с помощью шпателя. К цилиндру *3* на трех подвесках прикрепляется медная (никелевая) пластинка, предохраняющая от попадания в анодное пространство пузырьков водорода, выделяющихся при электролизе на донышке ячейки. Медная газоотводная трубка *6* должна иметь диаметр не меньше 6 мм, так как фтор уносит с собой брызги фторида, которые могут забить узкие трубки.

Сняв крышку с цилиндром, в электролизер вносят 1200 г $KF \cdot HF$ (ч.) и приливают 300 г безводного HF. Ячейку прикрывают медной пластинкой и нагревают содержимое до 70 °С, начиная обогрев (горелкой) с верхней части цилиндра. Температуру замеряют термометром, помещенным в медную гильзу. Когда содержимое ячейки станет жидким вследствие образования легкоплавкого $KF \cdot 3HF$, устанавливают крышку с цилиндром, повышают температуру до 90 °С и проводят электролиз при напряжении 10 В и силе тока 4—6 А. Во время электролиза подогревать ячейку не надо; выделяющейся при электролизе теплоты достаточно для поддержания электролита в жидком состоянии.

После израсходования внесенного HF (что легко установить либо анализом электролита, либо по потере в массе электролита) электролизер охлаждают, снимают крышку, добавляют новую порцию безводного HF (300 г), и процесс повторяют.

Производительность электролизера по фтору ~2,5 г/ч (выход по току ~75%).

ХЛОР

Chlorum Chlorine Chlor

Cl_2 Мол. в. 70,91

Свойства

Зеленовато-желтый газ с резким удушливым запахом. Пл. (по воздуху) 2,486. При нормальных условиях 1 л газа весит 3,214 г. При 0 °С и давлении в 6 бар сгущается в золотисто-желтую жидкость. Т. пл. —101,3, т. кип. —34,7 °С.

Растворим в воде (0,7291 г в 100 мл воды при 20 °С), поэтому его следует собирать над насыщенным раствором NaCl, горячей водой или конц. H_2SO_4. Вода, растворяя хлор, окрашивается в зеленоватый цвет и приобретает запах хлора (хлорная вода). Растворим в четыреххлористом углероде, бромистом этилене и конц. HCl (1 л кислоты пл. 1,19 растворяет 7,3 г хлора).

Хлор *ядовит*. Вдыхание хлора вызывает удушливый кашель, при больших количествах хлора наступает кровохарканье.

Приготовление

Работу следует проводить под тягой.

По способам 1—6 получают хлор с примесью небольшого количества кислорода.

* В фарфоровой ступке растирают 20 г PbO с 5 г глицерина. Замазку накладывают на поверхности, предварительно смазанные глицерином. Полное затвердение наступает через 1—2 дня. Замазка устойчива до 250 °С.

1. Один из самых старых способов получения хлора — окисление соляной кислоты двуокисью марганца:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

В колбу емкостью 1 л вносят 100 г MnO_2 (техн.) кусочками в 10—15 мм, через воронку приливают 500 мл HCl (пл. 1,19) и нагревают сначала осторожно, затем сильнее. Для очистки от брызг кислоты выделяющийся газ пропускают через склянку с водой.

Чтобы не разбить колбу при загрузке MnO_2 рекомендуется предварительно налить в колбу воды, а перед введением кислоты воду слить.

2. Аналогичным способом можно получить хлор, заменив соляную кислоту смесью NaCl и H_2SO_4:

$$MnO_2 + 2NaCl + 3H_2SO_4 = MnSO_4 + 2NaHSO_4 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

В смесь 6 вес. ч. MnO_2 и 3 вес. ч. NaCl прибавляют 20 вес. ч. теплой разб. (1 : 1) H_2SO_4. В конце реакции смесь полезно подогреть. Выделяющийся хлор почти безводный, но содержит некоторое количество хлористого водорода.

3. Самым удобным лабораторным методом получения хлора является окисление соляной кислоты перманганатом калия:

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

В колбу Вюрца *1* помещают (рис. 65) 10 г порошка $KMnO_4$ (ч.) и из капельной воронки *2* с загнутым концом приливают по каплям 60—65 мл HCl (пл. 1,17). Выделяется равномерная струя хлора.

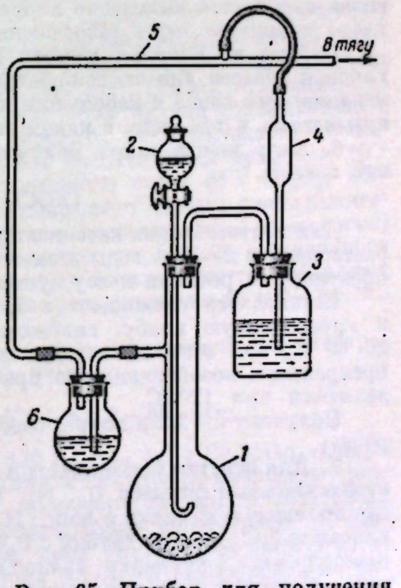


Рис. 65. Прибор для получения хлора:

1 — колба Вюрца; *2* — капельная воронка; *3* — склянка с конц. H_2SO_4; *4* — пипетка; *5* — газоотводная трубка; *6* — реактор.

Прибор можно снабдить регулирующим устройством, если далее хлор подают в реакционный сосуд под некоторым давлением. Для этого колбу присоединяют к банке *3* с конц. H_2SO_4, в отверстие пробки банки вставляют свободно передвигаемую пипетку *4* и соединяют ее с трубкой *5*, идущей в тягу. При выдвигании пипетки из кислоты газ выходит в тягу, при погружении пипетки в жидкость хлор идет в реакционный сосуд *6* и уходит в тягу только тогда, когда соответствующий положению пипетки столбик кислоты не сможет уравновешивать давление газа.

4. В качестве окислителя соляной кислоты можно использовать также $K_2Cr_2O_7$:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2KCl + 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 7H_2O$$

На водяной бане нагревают 180—200 г тонкоизмельченного $K_2Cr_2O_7$ с 1 л HCl (пл. 1,19). Выделяющийся газ может содержать хлористый водород, незначительные количества окиси хлора, следы CO_2, воздуха и водяных паров. Для очистки от хлористого водорода газ пропускают через две склянки с водой, затем через склянку с конц. H_2SO_4 и для разрушения окиси хлора через накаленную докрасна трубку (длиною 30 см), наполненную асбестом. Очищенный хлор пропускают через U-образную трубку, охлаждаемую смесью льда и соли и, наконец, сушат прокаленным $CaCl_2$ или P_2O_5.

5. Для получения больших количеств хлора (и для регулярного получения небольших количеств) удобно пользоваться реакцией между хлорной известью и соляной кислотой:

$$CaOCl_2 + 2HCl = CaCl_2 + Cl_2\uparrow + H_2O$$

В средний шар аппарата Киппа помещают кубики из хлорной извести и в аппарат наливают соляную кислоту (пл. 1,12). Выделяющийся газ для очистки пропускают через склянки с водой и конц. H_2SO_4. При длительных перерывах в работе кислоту из аппарата рекомендуется выливать, так как, растворяя хлор, она постепенно заполняет средний шар, вследствие чего вновь начинается выделение хлора. При коротких перерывах для удаления хлора в аппарат через газоотводный кран вдувают воздух.

Кубики из хлорной извести можно приготовить прессованием свежей хлорной извести или замешиванием 1 вес. ч. хлорной извести с 0,25 вес. ч. медицинского гипса и небольшим количеством воды. Можно применять хлорную известь в том виде, в каком она имеется в продаже.

6. Хлор можно также получить при каталитическом разложении хлорной извести *:

$$CaOCl_2 = CaO + Cl_2\uparrow$$

Для приготовления катализатора 0,2 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ и 0,2 г $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ растворяют в 2—3 мл воды и смешивают с 1 г свежей хлорной извести; после прекращения реакции массу сушат и растирают в порошок.

Катализатор смешивают с 25 г сухой хлорной извести, смесь вносят в круглодонную колбу, снабженную газоотводной трубкой, и нагревают до 60 °C, при этом происходит энергичное выделение хлора. Нагревание прекращают, возобновляя его при ослаблении реакции. Остатки хлора выделяются при 120 °C.

Получают 2—2,2 л хлора, содержащего лишь небольшую примесь кислорода.

7. Для очистки технического хлора (из стальных баллонов), содержащего незначительные примеси O_2, N_2, HCl, H_2O, газ сначала пропускают через две промывные склянки с конц. H_2SO_4, затем через колонку с CaO (для улавливания HCl) и через трубку с P_2O_5. Для очистки от O_2 и N_2 хлор сжижают, пропуская его в приемник, охлаждаемый до −78 °C смесью сухого льда и ацетона. Несконденсировавшиеся газы (в основном кислород) откачивают насосом. Затем хлор испаряют и снова конденсируют. Такие операции проводят несколько раз. Окончательная очистка может быть достигнута фракционной перегонкой в вакууме при температуре жидкого воздуха, при этом отбирают среднюю фракцию **.

ХРОМ

Chromium Chromium Chrom

Cr Ат. в. 52,00

Свойства

Серый блестящий металл кристаллического строения, частично состоящий из микроскопических ромбоэдров. Хром, полученный алюмотермическим методом, представляет собой твердую серовато-белую блестящую массу. Пл. 7,16 г/см³. Т. пл. *** 1875, т. кип. 2570 °C. На воздухе окисляется очень медленно даже при температуре красного каления.

---

* Галлах В. М. ЖПХ, 1951, т. 24, с. 798.

** Раппопорт Ф. М., Ильинская А. А. Лабораторные методы получения чистых газов. М., Госхимиздат, 1963. 419 с. См. с. 128.

*** Высказывают предположение, что совершенно чистый хром плавится около 1920 °C, незначительная примесь H_2 или N_2 сильно снижает температуру плавления.

Растворим в соляной кислоте, а также в H_2SO_4 при нагревании; HNO_3, даже горячая и концентрированная, на хром не действует, так как последний, подобно железу, «пассивируется» кислотой.

Приготовление

1. Простой способ получения хрома состоит в алюмотермическом восстановлении его окислов:

$$Cr_2O_3 + CrO_3 + 4Al = 3Cr + 2Al_2O_3$$

Смесь 600 г Cr_2O_3, 120 г сухого и растертого CrO_3 и 270 г порошка алюминия (или 60,9 г Cr_2O_3, 240 г металлического кальция и 108 г Al в порошке) вносят в тигель с набойкой из MgO (тигель, покрытый изнутри толстым слоем MgO). Тигель вставляют в ящик с песком и смесь зажигают при помощи запала из 20 спичечных головок и ленты магния. (*Удалить находящиеся поблизости горючие вещества! Очки!*) По окончании бурной реакции тигель охлаждают, разбивают и королек хрома очищают от приставшего шлака.

По другому варианту в глиняный тигель высотой 10 см насыпают 10 г порошка CaF_2 и затем тщательно приготовленную смесь 35 г Cr_2O_3, 25 г $K_2Cr_2O_7$ и 20 г алюминиевой пыли. Смесь покрывают тонким слоем зажигательной массы, приготовленную осторожным *смешиванием* (*нельзя растирать!*) 5 г порошка Al с 15 г перекиси бария, куда вставляют полоску «селитряной» бумаги * и зажигают. Если реакционная смесь не воспламеняется, добавляют зажигательной смеси или тигель подогревают предварительно до 100—200 °C.

Выход 22—23 г (91—96%).

2. Очень чистый металл серо-стального цвета выделяется при электролитическом восстановлении соединений Cr **:

$$2Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O \pm 12\ e = 4Cr + 3O_2\uparrow + 6H_2SO_4$$

В большой стакан наливают раствор 120 г CrO_3, 1,5 г $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и 4,4 г $Cr(OH)_3$ в 4 л воды и подогревают, при этом $Cr(OH)_3$ полностью растворяется. В раствор погружают медную проволоку (катод) и свинцовый змеевик-холодильник (анод) с проточной водой. Смесь подогревают и подвергают электролизу в течение нескольких дней без перемешивания электролита при напряжении 3,2 В и силе тока 0,1 А. Выделившийся на катоде слой Cr отделяют и нагревают его в высоком вакууме при 600 °C для удаления H_2.

ХРОМ(III) АЗОТНОКИСЛЫЙ [ХРОМ(III) НИТРАТ]

Chromium nitricum Chromic nitrate Chromnitrat (oxid)

$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ Мол. в. 400,15

Свойства

Фиолетовые кристаллы, очень хорошо растворимые в воде и этиловом спирте. Т. пл. 37 °C. При температуре около 125,5 °C разлагается.

Приготовление

1. Препарат можно получить при растворении гидроокиси хрома в азотной кислоте:

$$Cr(OH)_3 + 3HNO_3 = Cr(NO_3)_3 + 3H_2O$$

---

* Фильтровальная бумага, пропитанная 10%-ным раствором KNO_3 и высушенная.

** Haraldsen H., Kowalski E. Z. anorg. Chem. 1935, Bd. 224, S. 330.

В фарфоровой чашке перемешивают пасту, содержащую 100 г $Cr(OH)_3$ (приготовление см. в разд. «Хром(III) гидроокись», п. 1 и 2), с 280 мл HNO_3 (ч., пл. 1,40) и полученный раствор фильтруют. Фильтрат упаривают на водяной бане при 50—60 °C до плотности 1,4 *, добавляют 50 мл HNO_3 (ч., пл. 1,40) и оставляют для кристаллизации на сутки при температуре ниже 0 °C. Если кристаллизация не наступила, добавляют еще 20—30 мл HNO_3 и вносят «затравку» [кристаллик $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$].

Жидкость сливают, кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, сушат на воздухе до исчезновения запаха HNO_3 и переносят в банку с притертой пробкой. Маточный раствор упаривают до плотности 1,4, добавляют 10—20 мл HNO_3 (ч., пл. 1,40) и охлаждают.

Общий выход ~370—400 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

2. В 100 г CrO_3 (ч.) приливают 260 мл HNO_3 (ч., пл. 1,3—1,4) и в смесь осторожно добавляют сахар или крахмал до появления устойчивой желтой окраски окислов азота.

Реакционный раствор охлаждают, приливают HNO_3 (120—200 мл на 1 л раствора) и оставляют на сутки для кристаллизации. Выпавшие кристаллы $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ отсасывают на воронке Бюхнера и сушат в токе сухого воздуха при температуре не выше 36 °C.

ХРОМ(III) ГИДРООКИСЬ

Chromium oxydatum hydricum | Chromic hydroxide | Chromhydroxid

$Cr(OH)_3$ Мол. в. 103,03

Свойства

Серо-зеленый или серо-голубой аморфный порошок, пл. 2,9 г/см^3. Обычно получаемый продукт сильно гидратирован и отвечает формуле $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$ ($n = 2 \div 4$); при выдерживании над конц. H_2SO_4 переходит в дигидрат, а после сушки при 100 °C — в безводный $Cr(OH)_3$. Выше 100 °C разлагается на Cr_2O_3 и воду, далее масса раскаляется, окрашивается в темно-зеленый цвет и теряет способность растворяться в кислотах. Нерастворим в воде (ПР=$6{,}3 \cdot 10^{-31}$), растворяется в растворах щелочей с образованием хромитов. Обладает амфотерными свойствами и может вести себя как очень слабая кислота $HCrO_2$ [$Cr(OH)_3—H_2O$] с константой диссоциации $9 \cdot 10^{-16}$ при 25 °C.

Гель $Cr(OH)_3$ — темные стекловидные частицы. Обладает сильными каталитическими свойствами в реакциях дегидратации спиртов, дегидрогенизации парафинов и др.

Приготовление

1. Препарат реактивной чистоты можно получить восстановлением двухромовокислого натрия формальдегидом с последующим осаждением гидроокиси водным аммиаком:

$$Na_2Cr_2O_7 + 3HCOH + 8HCl = 2CrCl_3 + 2NaCl + 3HCOOH + 4H_2O$$

$$CrCl_3 + 3NH_4OH = Cr(OH)_3 \downarrow + 3NH_4Cl$$

Растворяют 100 г натриевого хромпика ** в 270—300 мл воды и фильтруют. Раствор нагревают до 60 °C в фарфоровой чашке (*под тягой*), прили-

* Более крупные кристаллы, но с меньшим выходом получаются при упаривании раствора до плотности 1,3.

** Хромпик должен содержать не меньше 90% $Na_2Cr_2O_7$ и не больше 1% Na_2SO_4. Если сырье не удовлетворяет этим требованиям, готовят насыщенный при 15—20 °C раствор $Na_2Cr_2O_7$ так, чтобы часть соли осталась нерастворенной, при этом почти весь Na_2SO_4 остается в осадке. Разбавляют 160 г такого раствора в 240 мл воды.

вают к нему 100 мл HCl (ч., пл. 1,19), перемешивают и вносят небольшими порциями смесь 50 мл 32—35%-ного раствора формальдегида с 60 мл HCl (пл. 1,19). Реакция восстановления протекает бурно, и при быстром введении формальдегида возможно выбрасывание жидкости. В ходе реакции коричневый цвет раствора переходит в темный сине-зеленый. Для определения полноты восстановления отбирают несколько миллилитров раствора, нагревают, прибавляют NH_4OH до слабого запаха аммиака *, и доведя до кипения, оставляют для осаждения $Cr(OH)_3$; если раствор над осадком не имеет желтой окраски, восстановление закончено.

Далее реакционный раствор разбавляют 200 мл дистиллированной воды, нагревают почти до кипения и прибавляют небольшими порциями NH_4OH (ч., пл. 0,91) до слабого запаха аммиака (около 190 мл). При полном осаждении раствор над осевшим $Cr(OH)_3$ должен быть бледно-фиолетовым. Если осадок получается плотный и липкий, следует прибавить еще некоторое количество NH_4OH.

Осадок на бязевом или бумажном фильтре несколько раз промывают горячей водой. Затем осадок переносят в склянку емкостью 2—3 л и многократно промывают дистиллированной (или отфильтрованной водопроводной) водой, хорошо взбалтывая осадок и после отстаивания сливая воду сифоном. При первых промываниях рекомендуется добавлять к воде по 10—15 мл NH_4OH. После 10—15-кратного промывания осадок переносят в фарфоровую чашку и несколько раз промывают декантацией, нагревая почти до кипения с дистиллированной водой. Окончание промывки контролируют, растворяя пробу осадка в HNO_3 и добавляя раствор $AgNO_3$; отсутствие мути (AgCl) указывает на достаточную чистоту продукта **. Промытый осадок переносят на фильтр и дают стечь промывной воде. Мокрый осадок перекладывают в стеклянную или фарфоровую чашку и сушат при 40—60 °C, часто перемешивая. Высушенный продукт растирают в ступке и просеивают через закрытое сито [сухой $Cr(OH)_3$ сильно пылит].

Полученный гидрат отвечает формуле $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$ ($n = 2 \div 4$). Выход ~100 г.

2. Гидроокись хрома можно осаждать из растворов солей водным аммиаком:

$$Cr(NO_3)_3 + 3NH_4OH = Cr(OH)_3 \downarrow + 3NH_4NO_3$$

В раствор 67 г $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ в 5 л воды при сильном перемешивании (механической мешалкой) приливают по каплям 2,5 л 0,1 н. NH_4OH и реакционную смесь перемешивают еще 2 ч, при этом осадок $Cr(OH)_3$ исчезает (пептизируясь солью Cr^{3+}). Затем медленно приливают еще 2,5 л 0,1 н. NH_4OH. Выпавший $Cr(OH)_3$ легко отмывается водой от NO_3^- (проба с дифениламином). Препарат сушат при температуре около 100 °C.

Выход ~17 г (~100%).

3. Каталитически активный гель $Cr(OH)_3$ можно получить при обработке трехокиси хрома этиловым спиртом:

$$2CrO_3 + 3C_2H_5OH = 2Cr(OH)_3 \downarrow + 3CH_3COH$$

В раствор 160 г CrO_3 в 2 л воды при интенсивном перемешивании прибавляют (*под тягой*) с интервалами 5 мин восемь порций этилового спирта по 10 мл. Затем раствор выдерживают 4 ч, после чего добавляют еще 80 мл этилового спирта, как указано выше. Далее реакционную смесь энергично кипятят в колбе с обратным холодильником 16 ч при механическом перемешивании (во избежание толчков).

* Если NH_4OH взят в избытке, то он частично растворяет $Cr(OH)_3$, придавая раствору фиолетовый цвет.

** Существует мнение, что полная отмывка $Cr(OH)_3$ от Cl^- невозможна; поэтому рекомендуется восстановление формальдегидом вести в азотнокислом растворе, предварительно удалив из $Na_2Cr_2O_7$ примесь Cl^- введением рассчитанного количества $AgNO_3$.

Образовавшийся темно-коричневый осадок отсасывают на большой воронке Бюхнера и, не промывая, сушат при 110 °С, при этом препарат получается в виде блестящих стекловидных черных частиц *.

Выход ~150 г геля.

ХРОМ(III) ОКИСЬ

Chromium oxydatum — Chromic oxide — Chromoxid

Cr_2O_3 Мол. в. 151,99

Свойства

Темно-зеленый порошок, пл. 5,21 г/см³. Нерастворим в кислотах и растворах щелочей. Т. пл. 2265 °С. Обладает магнитными свойствами.

Приготовление

1. Препарат можно получить, восстанавливая двухромовокислый калий углеводами, например, сахаром:

$$8K_2Cr_2O_7 + C_{12}H_{22}O_{11} = 8Cr_2O_3 + 8K_2CO_3 + 4CO_2\uparrow + 11H_2O$$

Тщательно перемешивают 200 г тонко растертого $K_2Cr_2O_7$ с 32 г сахарной пудры. Смесь помещают (*под тягой*) на железный лист, добавляют несколько капель этилового спирта и осторожно поджигают. Происходит бурная реакция восстановления. По охлаждении массу выщелачивают водой с небольшой добавкой CH_3COOH и осадок промывают до слабо-желтой окраски промывных вод. Cr_2O_3 сушат при 120 °С и растирают.

Выход 100 г (98%).

2. Окись хрома удобно получать разложением двухромовокислого аммония:

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2\uparrow + 4H_2O$$

В большую фарфоровую чашку помещают растертый в порошок $(NH_4)_2Cr_2O_7$, добавляют несколько капель этилового спирта и поджигают; происходит энергичная реакция с появлением пламени.

ХРОМ(III) СЕРНОКИСЛЫЙ [ХРОМ(III) СУЛЬФАТ]

Chromium sulfuricum — Chromic sulphate — Chromisulfat, Chromsulfat

$Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ Мол. в. 716,45

Свойства

Мелкие фиолетовые кристаллы кубической системы, пл. 1,7 г/см³ при 22 °С. Реактив растворим в воде, при нагревании до 70 °С фиолетовая окраска раствора быстро переходит в зеленую. Нерастворим в этиловом спирте.

Высушенный при 100 °С препарат содержит 5—6 молекул воды; полное обезвоживание наступает только при температуре красного каления.

Приготовление

1. Сернокислый хром(III) легко получить, растворяя гидроокись хрома в серной кислоте:

$$2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

* В кн.: Неорганические синтезы. Пер. с англ., под ред. Д. И. Рябчикова. Вып. II. М., Издатинлит, 1951. См. с. 184.

В фарфоровую чашку емкостью 1 л помещают пасту, содержащую 160 г $Cr(OH)_3$ [приготовление см. в разд. «Хром(III) гидроокись», п. 1 и 2], и постепенно при перемешивании приливают 210 мл H_2SO_4 (пл. 1,61). Смесь оставляют на 2—3 ч при 70 °С, изредка перемешивая и пополняя испаряющуюся воду, затем горячий раствор отсасывают через двойной фильтр.

Фильтрат упаривают до состояния густого сиропа, который намазывают слоем толщиной 3 мм (около 1 кг/м²) на стеклянные листы и выдерживают при 80 °С до полного высыхания. Блестящие темно-зеленые пластинки препарата по мере высыхания отскакивают от поверхности стекла.

Выход 400 г (70%).

2. Растворяют 125 г хромовокалиевых квасцов (ч. д. а.) в 600 мл 30%-ной H_2SO_4 (ч. д. а.) и фильтруют через бумажный фильтр в стеклянный или фарфоровый стакан емкостью 1,2—1,5 л, охлаждаемый льдом. В раствор при энергичном перемешивании (лучше механической мешалкой) медленно по каплям приливают из капельной воронки 320 мл H_2SO_4 (ч. д. а., пл. 1,84) так, чтобы температура жидкости не поднималась выше 15—20 °С (чем ниже температура, тем выше выход продукта).

Выпавший фиолетовый осадок $Cr_2(SO_4)_3$ перемешивают, дают отстояться и сильно отсасывают на воронке Бюхнера, на дно которой помещают слой длинноволокнистого асбеста. Затем промывают абсолютным этиловым спиртом до тех пор, пока промывная жидкость не будет бесцветной и еще раз сильно отсасывают. Препарат сушат на пергаментной бумаге при комнатной температуре до удаления запаха спирта и переносят в банку с притертой пробкой.

Выход 50—55 г (65%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

ХРОМ ХЛОРИСТЫЙ [ХРОМ(II) ХЛОРИД]

Chromium bichloratum — Chromous chloride — Chromchlorür, Chromochlorid

$CrCl_2$ Мол. в. 122,90
$CrCl_2 \cdot 4H_2O$ Мол. в. 194,96

Свойства

Безводный реактив — бесцветные блестящие иглы, пл. 2,75 г/см³. Т. пл. 824 °С. Соль растворяется в воде, свободной от кислорода, образуя синий раствор. На воздухе раствор жадно поглощает кислород и окрашивается в зеленый цвет, характерный для соединений Cr^{3+}.

Гидрат $CrCl_2 \cdot 4H_2O$ — прозрачные синие кристаллы, легко окисляющиеся при доступе кислорода.

Приготовление

1. Безводный хлористый хром можно получить, проводя восстановление безводного $CrCl_3$ смесью абсолютно сухих и свободных от O_2 водорода и хлористого водорода при 420—500 °С до образования серовато-белого порошка. Препарат охлаждают в токе водорода и тотчас запаивают в ампулу.

2. Гидрат хлористого хрома получается при обработке уксуснокислого хрома(II) соляной кислотой:

$$Cr(CH_3COO)_2 + 2HCl = CrCl_2 + 2CH_3COOH$$

Растворяют $Cr(CH_3COO)_2$ в эквивалентном количестве соляной кислоты (пл. 1,19), раствор охлаждают до 0 °С и прибавляют 1—1,5 объема соляной кислоты (или насыщают раствор чистым газообразным HCl, свободным от кислорода). Выпавшие кристаллы $CrCl_2 \cdot 4H_2O$ отфильтровывают и сушат в атмосфере чистого азота.

3. Раствор $CrCl_2$ можно приготовить, проводя восстановление хлорного хрома гранулированным цинком:

$$2CrCl_3 + Zn = 2CrCl_2 + ZnCl_2$$

Сильно солянокислый раствор $CrCl_3$ взбалтывают с цинком в неплотно закрытом сосуде до появления чисто-голубой окраски. Так как раствор быстро поглощает кислород, необходимо хранить его под тонким слоем бензина. Однако и защищенный таким путем раствор со временем окисляется.

ХРОМ ХЛОРНЫЙ [ХРОМ(III) ХЛОРИД]

Chromium chloratum — Chromic chloride — Chromchlorid, Chromichlorid

$CrCl_3$ — Мол. в. 158,36

$CrCl_3 \cdot 6H_2O$ — Мол. в. 266,45

Свойства

Безводный реактив — фиолетовые сильно блестящие листочки гексагональной системы. Пл. 2,76 г/см³ при 15 °C. Т. пл. 1152 °C. Почти нерастворим в воде, при длительном кипячении образует зеленый раствор. При прокаливании на воздухе переходит в Cr_2O_3; в струе хлора возгоняется около 950 °C. В токе H_2 при 514 °C восстанавливается до $CrCl_2$. Перегретым водяным паром разлагается при 350—450 °C, давая окислы и HCl.

Гидрат $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ известен в четырех модификациях.

Темно-зеленая модификация — изумрудно-зеленые ромбические кристаллы, пл. 1,585 г/см³. Т. пл. 83 °C. Гидрат растворим в воде (раствор сине-зеленого цвета) и ацетоне, нерастворим в конц. HCl.

Светло-зеленая модификация — гигроскопичные кристаллы, пл. 1,760 г/см³ при 25 °C. Реактив хорошо растворим в воде, мало растворим в этиловом спирте, нерастворим в ацетоне, диэтиловом эфире и конц. HCl.

Фиолетовая модификация — серо-фиолетовый весьма гигроскопичный кристаллический (моноклинной системы) порошок, пл. 2,76 г/см³. Т. пл. 95 °C. Нерастворим в ацетоне, хорошо растворяется в воде (22,1% без водной соли при 25 °C), образуя раствор тусклой фиолетово-зеленой окраски.

Известна еще, но мало изучена бледно-зеленая модификация $CrCl_3 \cdot 6H_2O$.

Все модификации в водном растворе превращаются в смесь темно-зеленой и фиолетовой форм. Этот переход длится от 10 до 40 дней в зависимости от условий. При 25 °C через 14—15 дней раствор содержит около 42% фиолетовой и около 58% темно-зеленой модификаций. При нагревании $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ протекает частичный гидролиз с выделением соляной кислоты и образованием Cr_2O_3. Степень гидролиза составляет 30—35% *.

Приготовление безводного $CrCl_3$

1. Рекомендуется прокаливать Cr_2O_3 при 850—950 °C (не выше) в токе CO и Cl_2:

$$Cr_2O_3 + 3CO + 3Cl_2 = 2CrCl_3 + 3CO_2\uparrow$$

Можно также нагревать смесь 2 вес. ч. Cr_2O_3 и 1 вес. ч. животного угля в токе Cl_2.

* Печковский В. В., Амирова С. А., Воробьев Н. И. ЖНХ, 1961, т. 9, № 9, с. 2059.

2. Хороший способ получения безводного $CrCl_3$ основан на прокаливании кристаллогидрата $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ в перегретых парах четыреххлористого углерода *:

$$2[CrCl_3 \cdot 6H_2O] = Cr_2O_3 + 6HCl\uparrow + 9H_2O$$

$$Cr_2O_3 + 3CCl_4 = 2CrCl_3 + 3COCl_2\uparrow$$

$$2Cr_2O_3 + 3CCl_4 = 4CrCl_3 + 3CO_2\uparrow$$

Работу следует проводить под тягой (выделяется сильно ядовитый фосген).

Общий вид установки для получения $CrCl_3$ приведен на рис. 66. В колбу Вюрца *4* емкостью 0,5 л вносят 40 г $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ и колбу помещают в тигельную печь *5*, которую можно нагревать до 650 °C. Собирают установку, как

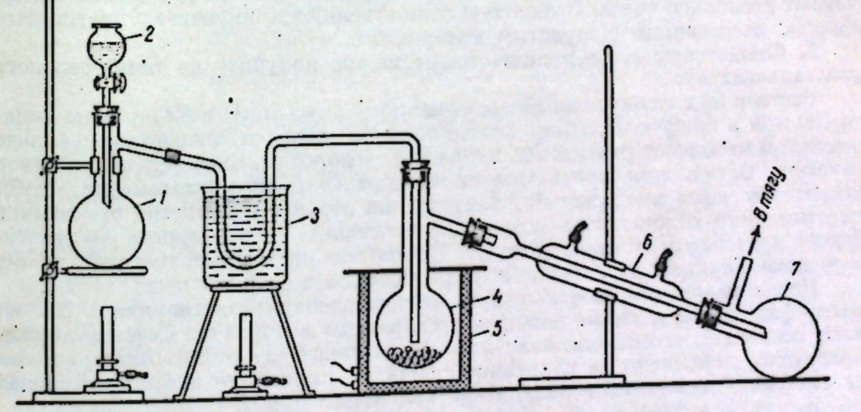


Рис. 66. Прибор для получения безводного $CrCl_3$:

1 — колба-испаритель; *2* — капельная воронка; *3* — стакан с водой; *4* — реакционная колба; *5* — тигельная печь; *6* — холодильник; *7* — приемник.

указано на рис. 66, включают печь и нагревают до кипения воду в стакане *3* (перегреватель паров CCl_4). Из капельной воронки *2* в колбу *1* при нагревании приливают CCl_4 со скоростью приблизительно одна капля в 2 с.

Около 150 °C $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ плавится и вскоре превращается в губчатую массу. Когда температура печи достигнет 300 °C в приемнике *7* начинает собираться конденсат (вода и CCl_4). Реакцию заканчивают, когда температура печи достигнет 650 °C. Безводный $CrCl_3$ остается в колбе *4* в виде блестящих фиолетовых кристаллов, легко отстающих от стенок колбы.

Выход ~22 г (~91%).

Приготовление $CrCl_3 \cdot 6H_2O$

Приготовление $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ можно получить следующим образом.

1. Темно-зеленую модификацию можно получить следующим образом. Пасту $Cr(OH)_3$ [приготовление см. в разд. «Хром(III) гидроокись», п. 1 и 2] растворяют в соляной кислоте (пл. 1,19), на 100 г Cr_2O_3, содержащиеся в пасте, берут 350 мл HCl. Раствор выдерживают несколько часов, затем отсасывают через полотно на воронке Бюхнера. Фильтрат упаривают на водяной бане до 1/3 объема (жидкость должна иметь консистенцию сиропа), переливают в стеклянный сосуд, охлаждаемый льдом, и пропускают (под

* В кн.: Неорганические синтезы. Пер. с англ., под ред. Д. И. Рябчикова. Вып. II. М., Издатинлит, 1951. См. с. 187.

тягой) хлористый водород, предварительно осушенный конц. H_2SO_4 и прокаленным $CaCl_2$. Газоподводящая трубка должна оканчиваться расширением в виде воронки во избежание забивания выделяющимися кристаллами $CrCl_3 \cdot 6H_2O$. Насыщение ведут до тех пор, пока раствор не станет очень густым от выпавших кристаллов.

Смесь оставляют на сутки, охлаждая льдом, для окончания кристаллизации. Выделившиеся кристаллы тщательно отсасывают на воронке Бюхнера, сушат при 30—40 °С (при более высокой температуре кристаллы расплываются) и переносят в банку с притертой пробкой.

Выход 350 г из 100 г Cr_2O_3.

2. Светло-зеленую модификацию можно получить из темно-зеленого кристаллогидрата.

Раствор 13,4 г темно-зеленой модификации $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ в 18 мл воды кипятят 10 мин, охлаждают до 8—10 °С и при этой температуре насыщают (*под тягой*) хлористым водородом. Раствор фильтруют, выливают в 200 мл диэтилового эфира, насыщенного хлористым водородом при 10 °С, и смесь выдерживают несколько часов. Выпавшую соль отделяют и промывают диэтиловым эфиром, насыщенным хлористым водородом.

3. Фиолетовую модификацию также можно получить из темно-зеленого кристаллогидрата.

Раствор 50 г темно-зеленой модификации $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ в 50 мл воды кипятят 30 мин в колбе с обратным холодильником, затем охлаждают смесью льда с солью и насыщают (*под тягой*) хлористым водородом. Сине-зеленый раствор сливают. Оставшиеся кристаллы промывают соляной кислотой (пл. 1,19), отсасывают через волокнистый асбест или на воронке с пористой стеклянной пластинкой и отжимают на глиняной пластинке. Затем кристаллы растирают с ацетоном и смесь фильтруют. Кристаллы промывают ацетоном до тех пор, пока фильтрат не перестанет окрашиваться в зеленый цвет.

После испарения удержанного ацетона препарат растворяют в 200 мл воды, фильтруют и снова насыщают хлористым водородом. Смесь выдерживают несколько часов, охлаждая льдом, для кристаллизации. Выделившиеся кристаллы отсасывают на полотняном фильтре, промывают ацетоном и сушат на глиняной пластинке в эксикаторе над конц. H_2SO_4.

Выход 12 г (24%).

ЦАРСКАЯ ВОДКА

Acidum chloronitrosum Acidum chloronitricum Agua regia	Nitrohydrochloric acid	Salpeter-Salzsäure, Königwasser

Свойства

Бесцветная быстро желтеющая очень едкая жидкость с запахом хлора. Благодаря высокой окисляющей способности применяется в качестве растворителя для пассивных металлов (Au, Pt) и других труднорастворимых веществ.

Приготовление

Смешивают 3 объема соляной кислоты (пл. 1,19) с 1 объемом азотной кислоты (пл. 1,38—1,40). Смесь следует готовить непосредственно перед применением. В некоторых случаях царскую водку готовят из более разбавленных кислот.

ЦЕРИЙ-АММОНИЙ АЗОТНОКИСЛЫЙ (ЦЕРИЙ-АММОНИЙ НИТРАТ)

Cerium nitricum ammoniatum	Ceric ammonium nitrate	Ceriammoniumnitrat

$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ Мол. в. 548,22

Свойства

Оранжево-красные кристаллы моноклинной системы, хорошо растворимые в воде (58,49% при 25 °С) и этиловом спирте.

Приготовление

Препарат квалификации ч. д. а. можно получить по следующей методике, основанной на реакциях:

$$2CeF_3 + 3H_2SO_4 = Ce_2(SO_4)_3 + 6HF\uparrow$$

$$Ce_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Ce(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$$

$$2Ce(OH)_3 + Cl_2 + 2NaOH = 2Ce(OH)_4\downarrow + 2NaCl$$

$$Ce(OH)_4 + 4HNO_3 + 2NH_4NO_3 = (NH_4)_2Ce(NO_3)_6 + 4H_2O$$

В платиновую (или свинцовую) чашку емкостью 250 мл помещают 85 г фторидов редких земель (цериевой группы) * и 50 мл воды, смесь нагревают (*под тягой*) на песочной бане и постепенно при перемешивании платиновым шпателем (*необходимы резиновые перчатки!*) приливают 150 мл H_2SO_4 (пл. 1,84). Масса вспучивается вследствие выделения HF. Смесь нагревают на песочной бане еще 10—15 ч, изредка перемешивая, до начала выделения белых паров SO_3. После охлаждения смесь переносят в фарфоровый стакан с 750 мл теплой воды, смывая остатки смеси 250 мл воды. Затем смесь механически перемешивают 2 ч, дают отстояться и фильтруют через двойной фильтр.

Все указанные выше операции проводят три раза. Полученные растворы сливают вместе (около 3 л), нагревают до 70—80 °С и приливают раствор 600 г NaOH в 1 л воды до сильнощелочной реакции на лакмус (вначале выпадает белый, затем серый осадок). После отстаивания жидкость декантируют и осадок промывают декантацией горячей водой до удаления SO_4^{2-}. Влажный осадок гидроокисей помещают в большой фарфоровый стакан, добавляют раствор 50 г NaOH в 2—3 л воды, пускают в ход механическую мешалку и пропускают (*под тягой*) 300—350 г хлора (около 100 л) при 20—25 °С.

Затем через суспензию продувают воздух для удаления растворенного хлора и суспензию нагревают на водяной бане 2—3 ч до полного исчезновения запаха хлора. После отстаивания осадок промывают декантацией водой до отрицательной реакции промывных вод на Cl^- (проба с $AgNO_3$), затем отсасывают на воронке Бюхнера. Осадок (около 200 г) переносят в фарфоровую чашку и растворяют его в 250 мл HNO_3 (ч. д. а., пл. 1,40). Образовавшийся темно-красный раствор упаривают до сиропообразного состояния (до 300 мл), затем вносят 180—200 г кристаллического NH_4NO_3 (ч. д. а.), снова упаривают до получения кристаллической кашицы и охлаждают. Выпавшие кристаллы $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 2 раза HNO_3 (пл. 1,40) порциями по 10—20 мл, растворяют в 200 мл воды, приливают 25 мл HNO_3 и фильтруют через двойной складчатый фильтр. Фильтрат упаривают до получения кристаллической кашицы (до 1/3 объема) и охлаждают. Соль отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 2 раза HNO_3 (по 10 мл).

* Продажные фториды редких земель имеют переменный состав. В приведенной методике используется реагент, содержащий 28% CeO_2, 37,7% остальных редких земель, 4,5% CaO.

Маточный раствор вместе с промывными водами упаривают до консистенции кашицы и после охлаждения выпавшие кристаллы отделяют. Всего получается около 150—175 г соли. Ее еще раз перекристаллизовывают, как указано выше, и сушат при 75—85 °С.

Выход 130—150 г препарата с содержанием 99,5% $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$.

ЦЕРИЙ(IV) ОКИСЬ (ЦЕРИЙ ДВУОКИСЬ)

Cerium oxydatum   Cerium dioxide   Ceriumdioxid

CeO_2 Мол. в. 172,12

Свойства

Лимонно-желтый порошок, пл. 7,2—7,5 г/см³. Нерастворим в воде, растворяется в конц. H_2SO_4, а также в HCl и HNO_3 в присутствии восстановителей (например, H_2O_2).

Приготовление

Препарат можно получить прокаливанием церия-аммония азотнокислого:

$$2(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 = 2CeO_2 + 2N_2\uparrow + 12NO_2\uparrow + 8H_2O$$

В фарфоровую чашку помещают 60 г $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (ч. д. а.) и нагревают (*под тягой*) в муфельной печи при 200 °С до окончания выделения окислов азота. Затем температуру повышают до 250—280 °С и выдерживают еще 2 ч. По охлаждении порошок CeO_2 переносят в банку.

Выход 19 г (почти 100%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

ЦЕРИЙ(III) СЕРНОКИСЛЫЙ [ЦЕРИЙ(III) СУЛЬФАТ]

Cerium sulfuricum oxydulatum   Cerious sulphate   Cerosulfat

$Ce_2(SO_4)_3$ Мол. в. 568,42
$Ce_2(SO_4)_3\cdot 8H_2O$ Мол. в. 712,54

Свойства

Безводный реактив — белый кристаллический очень гигроскопичный порошок. Пл. 3,912 г/см³. Растворяется в воде (8,6% безводной соли при 20 °С) с выделением тепла. При действии небольшого количества воды переходит в монолитную массу гидратов.

Гидрат $Ce_2(SO_4)_3\cdot 8H_2O$ — кристаллы триклинной или моноклинной системы, пл. 2,886 г/см³ при 17 °С.

Приготовление

Сначала готовят гидроокись церия, затем растворяют ее в серной кислоте и восстанавливают до Ce^{3+} перекисью водорода:

$$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 + 4NH_4OH = Ce(OH)_4\downarrow + 6NH_4NO_3$$

$$Ce(OH)_4 + 2H_2SO_4 = Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$$

$$2Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 = Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + O_2\uparrow$$

В фарфоровой чашке емкостью 1 л растворяют 100 г $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (ч. д. а.) в 500—600 мл воды при нагревании на водяной бане. В отфильтрованный раствор приливают при нагревании 110—130 мл NH_4OH (ч. д. а., пл. 0,91) до полного осаждения $Ce(OH)_4$. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 10 раз горячей водой (по 100 мл) до отрицательной реакции промывных вод на NO_3^- (проба с дифениламином). Осадок переносят в фарфоровую чашку, добавляют при нагревании 500—550 мл 20%-ной H_2SO_4 (ч. д. а.) и перемешивают до полного растворения осадка. В получившийся желтый раствор постепенно при перемешивании приливают 20—22 мл 30%-ной H_2O_2 до обесцвечивания* и нагревают для разрушения избытка H_2O_2.

Раствор фильтруют, фильтрат упаривают на водяной бане при температуре не выше 55 °С до образования значительного количества кристаллов (до объема 80—100 мл) и охлаждают. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 2 раза этиловым спиртом (по 10 мл) и сушат на стеклянной пластинке при комнатной температуре.

Выход 60 г (92%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

ЦЕРИЙ(IV) СЕРНОКИСЛЫЙ [ЦЕРИЙ(IV) СУЛЬФАТ]

Cerium sulfuricum oxydatum   Ceric sulphate   Cerisulfat

$Ce(SO_4)_2$ Мол. в. 332,24
$Ce(SO_4)_2\cdot 4H_2O$ Мол. в. 404,30

Свойства

Безводный реактив — темно-желтый порошок. Хорошо растворим в воде, нерастворим в конц. H_2SO_4. Из водного раствора $Ce(SO_4)_2$ при сильном разбавлении или кипячении выделяется светло-желтый осадок основной соли $CeOSO_4\cdot H_2O$, почти нерастворимый в воде. При 195 °С реактив разлагается на CeO_2 и SO_3.

Гидрат $Ce(SO_4)_2\cdot 4H_2O$ — желтые игольчатые кристаллы ромбической системы, пл. 3,91 г/см³. Обезвоживается при 195 °С.

Приготовление

Препарат можно получить, растворяя свежеосажденную гидроокись $Ce(OH)_4$ в серной кислоте:

$$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6 + 4NH_4OH = Ce(OH)_4\downarrow + 6NH_4NO_3$$

$$Ce(OH)_4 + 2H_2SO_4 = Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$$

Растворяют 100 г $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (ч. д. а.) в 500—600 мл горячей воды, фильтруют, если требуется, и в фильтрат приливают 110—130 мл NH_4OH (ч. д. а., пл. 0,91) до полного осаждения $Ce(OH)_4$. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 10 раз горячей водой (по 100 мл), изредка перемешивая шпателем, до отрицательной реакции промывных вод на NO_3^- (проба с дифениламином).

Влажный осадок переносят в фарфоровую чашку емкостью 1 л, добавляют при перемешивании смесь 33 мл воды и 33 мл H_2SO_4 (пл. 1,84), нагревают на водяной бане до полного растворения осадка и фильтруют. Фильтрат (250—280 мл) упаривают на водяной бане до образования сплошной кристаллической массы и охлаждают. Кристаллы отсасывают на воронке

* Иногда появляется грязно-желтая окраска (примесь Ti), исчезающая при дальнейшем нагревании.

Бюхнера и промывают 3—4 раза ледяной водой. Соль раскладывают тонким слоем на стеклянной пластинке, сушат при 25—30 °C до тех пор, пока кристаллы уже не будут прилипать к стеклянной палочке, и переносят в банку с притертой пробкой.

Выход 58—60 г. Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

ЦИНК

Zincum Zinc Zink

Zn Ат. в. 65,37

Свойства

Блестящий голубовато-белый металл (кристаллы гексагональной системы). Пл. 7,14 г/см³. Т. пл. 419,505, т. кип. 913 °C. Устойчив в сухом воздухе, во влажном воздухе покрывается серой тонкой пленкой гидроокиси или при доступе CO_2 пленкой основной углекислой соли, которая защищает металл от дальнейшего окисления. Хорошо растворим в кислотах и в горячем растворе KOH, особенно в присутствии порошка железа.

Цинковая пыль обычно содержит 80—90% Zn, 5—15% ZnO, переменные количества Cd, Pb и Fe, иногда небольшие количества As, Sb, Cu, SiO_2; всегда присутствует около 0,4% нитрида цинка Zn_3N_2.

Приготовление

1. Чистый цинк «без мышьяка» можно получить растворением металла в серной кислоте (значительная часть As удаляется в виде AsH_3 уже в процессе растворения), соосаждением оставшихся примесей с осадком $Fe(OH)_3$ и выделением цинка электролизом.

В раствор 290 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) в 3050 мл воды постепенно вносят (*под тягой*) 360 г металлического Zn. Смесь нагревают до 70 °C и после окончания выделения водорода раствор сливают и разбавляют его 1200 мл воды.

Затем готовят пасту $ZnCO_3$, для этого в 50 мл полученного раствора $ZnSO_4$ вносят 4 г Na_2CO_3, выпавший осадок промывают 3 раза водой (по 300 мл).

Далее растворяют 7,5 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ в 50 мл воды, раствор подкисляют 1 мл H_2SO_4 (х. ч.) и вводят по каплям при нагревании 1 мл 30%-ной H_2O_2 до полного перехода Fe^{2+} в Fe^{3+} [проба раствора не должна давать синего осадка при добавлении раствора $K_3Fe(CN)_6$]. Полученный раствор $Fe_2(SO_4)_3$ приливают к приготовленному раствору $ZnSO_4$, перемешивают, вносят влажный осадок $ZnCO_3$ и при энергичном перемешивании нагревают до 30—40 °C. Раствору дают отстояться, при этом выпадающий осадок $Fe(OH)_3$ адсорбирует из раствора примеси As, P и Sb. Раствор фильтруют и подвергают электролизу *.

Раствор наливают в стеклянную банку емкостью около 5 л, в качестве катода опускают пластинку из алюминия или цинка (х. ч.) площадью 75 см² с каждой стороны. На расстоянии 2—3 см от катода помещают два анода — пластины технического цинка такого же размера, помещенные в чехлы из бязи. Электролиз проводят, механически перемешивая электролит, при напряжении тока 6 В. Плотность тока устанавливают в зависимости от температуры электролита:

Температура, °C	10	20	30	37	43
Плотность тока, А/см²	0,01	0,015	0,02	0,03	0,04

* Можно прямо воспользоваться раствором $ZnSO_4$ (х. ч.), но предпочтительнее описанный метод очистки, полностью освобождающий раствор от As.

Большое значение имеет кислотность среды: электролит должен вызывать слабое посинение бумаги конго.

В течение 1 ч выделяется 8 г цинка. Выход по току 75—85%. После выделения 200 г Zn электролит необходимо снова обработать $Fe_2(SO_4)_3$ и $ZnCO_3$, как описано выше.

2. Гранулированный цинк можно получить, выливая расплавленный металл тонкой струйкой в холодную воду (*предохранительные очки! перчатки!*).

Чистый цинк очень медленно растворяется в кислотах. Чтобы обеспечить достаточную для аналитических целей скорость растворения, препарат подвергают термической обработке. Для этого гранулированный цинк помещают тонким слоем в муфельную печь, нагретую до 400 °C, выдерживают 3—4 ч при этой температуре и затем возможно медленнее охлаждают. Цинк становится несколько тусклым, но приобретает способность быстро реагировать с кислотами.

3. Для получения цинка в порошке расплавленный металл выливают в нагретую до 200 °C железную ступку и тотчас по затвердевании сильными ударами пестика измельчают в пыль (*следует защищать руки толстыми перчатками*).

4. Для очистки * цинковой пыли 15 г препарата (92—94% Zn) обрабатывают раствором 2—4 г $K_2Cr_2O_7$ в 50 мл воды в течение 1 ч при 30 °C, затем промывают 15 мин теплой (40—50 °C) смесью 2 мл NH_4OH (пл. 0,91) и раствора 3 г NH_4Cl в 50 мл воды.

Полученная цинковая пыль содержит ~ 97,5% Zn; она гораздо устойчивее при хранении, чем неочищенный препарат.

ЦИНК АЗОТНОКИСЛЫЙ (ЦИНК НИТРАТ)

Zincum nitricum Zinc nitrate Zinknitrat

$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Мол. в. 297,47.

Свойства

Бесцветные призматические кристаллы гексагональной системы, пл. 2,065 г/см³. При нагревании (около 36,4 °C) реактив плавится в кристаллизационной воде. Хорошо растворим в воде (53,7% безводной соли при 18 °C).

Приготовление**

1. Препарат квалификации ч. д. а. можно получить по методике, основанной на растворении цинка в разб. HNO_3:

$$4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$$

В фарфоровую чашку помещают (*под тягой*) 450 мл воды и 320 мл HNO_3 (ч., пл. 1,40), нагревают до 50 °C и вносят небольшими порциями 125 г гранулированного Zn (или 160 г чистой ZnO). По окончании растворения смесь выдерживают для отстаивания и фильтруют. Фильтрат упаривают *** до плотности 1,61 и охлаждают до 5—10 °C при частом перемешивании. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сразу переносят в банку с притертой пробкой.

* Imai H. Technol. Repts Kansai Univ., 1959, v. 1, № 1, p. 57; см. также РЖХ, 1960, № 21, с. 85399.

** О получении безводного $Zn(NO_3)_2$ из Zn и жидкой N_2O_4 см. в кн.: Синтезы неорганических соединений. Под ред. У. Джолли. Пер. с англ., под ред. И. В. Тананаева. М., «Мир», 1966, 268 с. См. с. 161.

*** Если в качестве сырья применяли окись ZnO, то перед упариванием раствор следует подкислить HNO_3 до слабокислой реакции на конго.

Выход 380—400 г (66—70%). Маточный раствор при упаривании дает еще некоторое количество препарата, который следует перекристаллизовать из воды.

2. Для получения препарата квалификации х. ч. предложена методика, также основанная на растворении цинка в азотной кислоте.

В фарфоровую чашку вносят (*под тягой*) 600 мл воды и 200 г гранулированного Zn(ч.) и постепенно приливают 400 мл HNO_3 (пл. 1,40, ч. д. а.). Когда реакция ослабеет, раствор с оставшимся цинком нагревают на водяной бане 2—2,5 ч, при этом выделяется основная соль вместе с $Fe(OH)_3$. Нерастворившийся цинк удаляют и раствор нагревают еще 40—45 мин для полного осаждения Fe^{3+}.

Полноту осаждения проверяют по контрольной пробе. Разбавляют 1 мл раствора 10 мл воды, приливают 15 мл H_2SO_4 (пл. 1,11) и 0,5 мл HNO_3 (пл. 1,15), нагревают до кипения, охлаждают и переносят в мерный цилиндр емкостью 100 мл с притертой пробкой. Приливают 8 мл 4 н. раствора NH_4NCS и 20 мл изоамилового спирта, доводят водой до метки и взбалтывают. Аналогично проводят холостой опыт, беря воду вместо испытуемого раствора $ZnSO_4$. При полном осаждении Fe^{3+} не должно быть различия в окраске спиртовых слоев в обоих цилиндрах.

Если осаждение Fe^{3+} не закончено, то в реакционный раствор вносят 1—2 г ZnO и нагревают еще 10—15 мин. Затем раствор фильтруют, фильтрат подкисляют HNO_3 и упаривают при 80—90 °С до плотности 1,68—1,70. Выпавшие при охлаждении кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и промывают 10—15 мл воды. Выход 250—300 г.

Маточный раствор упаривают и охлаждают. Выделяется еще 200 г соли, которую промывают и перекристаллизовывают. Получается 100—125 г чистого препарата.

Общий выход около 400 г.

ЦИНКА АМАЛЬГАМА

Zincum amalgam — Zinc amalgam — Zinkamalgam

Свойства

Жидкая или твердая масса (в зависимости от содержания цинка) с металлическим блеском. Сильный восстановитель.

Приготовление

1. Нагревают (*под тягой*) до 90—100 °С 3 г гранулированного цинка со 100 г ртути и 3—5 мл 5%-ной H_2SO_4. После охлаждения твердые куски сплава отделяют, а жидкую амальгаму, содержащую 1,5—2% Zn, промывают водой.

2. Обрабатывают (*под тягой*) 240 г мелкогранулированного цинка 3 н. HCl в течение 1,5 мин, затем добавляют 100 мл воды и 5 мл насыщенного раствора $HgCl_2$. По окончании выделения водорода реакционную смесь перемешивают еще 3 мин, после чего амальгамированный металл промывают дистиллированной водой.

ЦИНК-АММОНИЙ ХЛОРИСТЫЙ (ЦИНК-АММОНИЙ ХЛОРИД)

Zincum chloratum ammoniatum — Zinc ammonium chloride — Zinkammoniumchlorid

$ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$ — Мол. в. 296,75

Свойства

Крупные кристаллы ромбической системы, устойчивые на воздухе. Реактив возгоняется при 340 °С.

Приготовление

Смешивают концентрированные растворы 136 г $ZnCl_2$ и 160,5 г NH_4Cl, раствор упаривают до появления кристаллической пленки и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на воздухе.

ЦИНК ГИДРООКИСЬ

Zincum hydroxydatum — Zinc hydroxide — Zinkhydroxid

$Zn(OH)_2$ — Мол. в. 99,38

Свойства

Аморфная гидроокись цинка — белый рыхлый порошок с переменным содержанием воды. При нагревании до температуры красного каления переходит в ZnO. Почти нерастворим в воде (ПР = $7{,}1 \cdot 10^{-18}$).

Кристаллическая гидроокись цинка — мелкие длинные призматические кристаллы ромбической системы, пл. 3,053 г/см³. Препарат, высушенный при 40—50 °С, отвечает формуле $Zn(OH)_2$. При 100 °С уже начинает терять воду. Почти нерастворим в воде ($1{,}9 \cdot 10^{-4}$% при 29 °С).

Гидроокись цинка — слабое основание с константами диссоциации $K_1 = 4{,}4 \cdot 10^{-5}$ и $K_2 = 1{,}5 \cdot 10^{-9}$ при 25 °С.

Приготовление

1. Аморфную гидроокись цинка получают при осаждении из раствора $Zn(NO_3)_2$ несколько меньшим, чем требуется по расчету, количеством KOH. Образовавшийся осадок тщательно промывают. При использовании избытка KOH или при замене $Zn(NO_3)_2$ хлористой или сернокислой солью препарат получается недостаточно чистым.

2. Кристаллический препарат можно получить следующим образом. Вносят 12,5 г тонко истертого $ZnCO_3$ в раствор 22,5 г KOH (ч. д. а.) в 4 л воды и взбалтывают. Через несколько минут выпадают мелкие кристаллы, кристаллизация заканчивается через 20—30 мин. Если применять основной углекислый цинк, то кристаллизация происходит значительно медленнее.

3. В раствор 2,8 г KOH (ч. д. а.) в 50 мл воды из бюретки медленно прибавляют по каплям 1 н. раствор $ZnSO_4$. Выпадающий сначала осадок растворяется, затем жидкость мутнеет и при внесении «затравки» (кристаллика $Zn(OH)_2$) оседает тяжелый зернистый порошок кристаллической гидроокиси цинка.

ЦИНК ИОДИСТЫЙ (ЦИНК ИОДИД)

Zincum jodatum — Zinc iodide — Zinkjodid

ZnI_2 — Мол. в. 319,18

Свойства

Прозрачные октаэдрические гигроскопические кристаллы, пл. 4,666 г/см³ при 14 °С. Т. пл. 446, т. кип. 730 °С. Реактив очень хорошо растворим в воде (81,2% при 18 °С), этиловом спирте и диэтиловом эфире (в спирте лучше, чем в эфире).

Приготовление

Препарат можно получить непосредственно синтезом из цинка и иода. В колбу емкостью 500 мл вносят 30—40 г цинка (ч. д. а.) в виде стружек, 100 г иода (ч. д. а.) и 250 мл воды и колбу ставят в холодную воду. Реакция начинается через 5—10 мин и длится около 1 ч с выделением тепла (необходимо охлаждение, чтобы температура смеси не поднималась выше 60 °С). В полученный коричневый раствор добавляют еще цинк так, чтобы стружки пронизывали всю жидкость, нагревают на водяной бане до обесцвечивания раствора и затем еще 2—2,5 ч.

Смесь фильтруют в колбу Кляйзена, вносят 2 мл 0,1 н. раствора $Na_2S_2O_3$, опускают спираль из цинковой ленты так, чтобы она проходила через всю жидкость, и упаривают в вакууме возможно быстрее при температуре не выше 95 °С. В конце упаривания внимательно наблюдают за содержимым колбы. Как только получится рыхлая влажная масса, цинковую спираль извлекают, очищая с нее ZnI_2 фарфоровым шпателем. После этого массу продолжают упаривать, перемешивая через каждые 10 мин, до прекращения выделения на стенках колбы капель воды и образования рассыпчатой массы. Препарат немедленно переносят в темную банку с притертой пробкой.

Выход ~ 110 г (~ 87%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а.

ЦИНК ОКИСЬ

Zincum oxydatum Zinc oxide Zinkoxid

ZnO Мол. в. 81,37

Свойства

Белый с желтоватым оттенком порошок, пл. 5,606 г/см³. Термостоек; при нагревании становится лимонно-желтым, при охлаждении принимает прежний цвет. При 1800 °С возгоняется. Практически нерастворим в воде ($2,6 \cdot 10^{-4}$% при 29 °С). Водородом не восстанавливается.

Приготовление

1. Препарат «без серы» можно получить из технического продукта (цинковые белила) следующим образом.

В фарфоровый стакан емкостью 1 л, снабженный мешалкой, вносят (*под тягой*) 140 г $(NH_4)_2CO_3$ (ч. д. а.), 200—250 мл воды и 50 мл NH_4OH (ч. д. а., пл. 0,91) и при перемешивании постепенно всыпают 50 г ZnO (техн.). По окончании растворения (через 20—40 мин)в раствор вносят 20 г цинковой стружки для осаждения примеси Pb; при полном выделении не должно наблюдаться темного окрашивания при добавлении к пробе жидкости сероводородной воды. После отстаивания раствор фильтруют через двойной фильтр, смоченный 10%-ным NH_4OH.

Фильтрат переливают в фарфоровую чашку и упаривают (*под тягой*) на водяной бане до 1/3 объема, при этом выделяются NH_3 и CO_2 и выпадают кристаллы основной углекислой соли цинка. Горячую жидкость отсасывают через полотняный фильтр. Кристаллы промывают 3—4 раза водой, помещают тонким слоем в фарфоровую чашку и сушат при 100—125 °С, затем прокаливают при 400 °С до тех пор, пока проба препарата будет растворяться в кислоте без выделения пузырьков CO_2.

Выход 30—34 г (60—70%).

2. Для получения особо чистого препарата ZnO («для люминофоров») в качестве сырья берут $Zn(NO_3)_2$ (приготовление см. в разд. «Цинк азотнокислый», п. 2), содержащий не более 0,001% SO_4^{2-}.

Растворяют 100 г $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в 300 мл воды, добавляют 5 мл $(NH_4)_2S$ и смесь выдерживают, изредка перемешивая. Через сутки фильтруют, если нужно, разбавляют равным объемом воды и при перемешивании приливают NH_4OH (ч. д. а., пл. 0,92—0,93) до полного осаждения $Zn(OH)_2$ (около 55 мл). Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 8—10 раз горячей водой

порциями по 50—60 мл) и сильно отсасывают. Влажный $Zn(OH)_2$ помещают тонким слоем в фарфоровую чашку и сушат при 100—120 °С, часто перемешивая, затем прокаливают 3—4 ч при 500—550 °С.

Выход ~ 20 г (~ 70%).

ЦИНК СЕРНИСТЫЙ (ЦИНК СУЛЬФИД)

Zincum sulfuratum Zinc sulphide Zinksulfid

ZnS Мол. в. 97,43

Свойства

Белый порошок, пл. 2,9—3,1 г/см³ (аморфный) или 4,04—4,102 г/см³ (кристаллический). Т. возг. 1185, т. пл. около 1850 °С (под давлением 100—150 бар). На солнечном свету темнеет в результате распада на Zn и S; при длительном хранении во влажном воздухе переходит в $ZnSO_4$. Почти нерастворим в воде (ПР = $1,6 \cdot 10^{-24}$).

Приготовление

1. Очень чистый препарат («для люминофоров») можно выделить осаждением сероводородом из раствора цинковой соли, предварительно освобожденной от примеси.

В отфильтрованный раствор 70 г $ZnCl_2$ (техн.) в 680 мл воды вносят (*под тягой*) 5 мл раствора NaClO (с содержанием активного хлора 30%) и нагревают 1 ч при 70—75 °С. Затем смесь охлаждают и осадок $Fe(OH)_3$ отфильтровывают. Фильтрат нагревают до 75—80 °С и добавляют при пере- мешивании раствор 1 г Na_2S (ч. д. а.), в 10 мл воды, при этом выпадает часть ZnS и все менее растворимые сульфиды. Раствор нагревают 1 ч и оставляют на ночь. На следующий день раствор фильтруют, добавляют к фильтрату 2 мл 30%-ной H_2O_2, нагревают 1 ч при 80 °С и приливают раствор 2,5 г $(NH_4)_2CO_3$ (х. ч.) в 7 мл воды. Затем нагревают еще 1 ч и оставляют на ночь.

Раствор фильтруют, осторожно нейтрализуют соляной кислотой (х. ч.) до фиолетовой окраски на конго и пропускают (*под тягой*) H_2S до полного осаждения ZnS. После отстаивания осадок отсасывают на воронке Бюхнера и промывают водой до тех пор, пока проба промывной воды (10 мл) при добавлении HNO_3 и раствора $AgNO_3$ будет давать лишь слабую опалесценцию. Осадок сушат несколько часов в термошкафу, заранее нагретом до 70—80 °С, и переносят в темную банку с притертой пробкой.

Выход 9—10 г (30—38%).

Примечание. Препарат крайне чувствителен к загрязнениям. В помещении, где проводится синтез ZnS, нельзя работать с солями других металлов. Все металлические предметы (водопроводные трубы и т. д.) должны быть покрашены масляной краской. Для фильтрования растворов рекомендуется пользоваться не бумагой, а льняным или хлопчатобумажным полотном.

2. По другому методу препарат «для люминофоров» получают следующим образом.

Раствор 1 кг $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (ч. или ч. д. а.) в 2,5 л воды подкисляют 1—2 мл H_2SO_4 (пл. 1,84) и прибавляют по каплям 3—4 мл бромной воды до получения устойчивой желтой окраски раствора. Через 30 мин раствор нейтрализуют водным аммиаком. Для очистки от примеси Fe, Cu и других прибавляют 100 мл свежеприготовленного раствора $(NH_4)_2S$ (приготовление см. в разд. «Аммоний сернистый») и выдерживают 10—12 ч, периодически перемешивая. Выпавший осадок сульфидов отфильтровывают и из фильтрата сероводородом осаждают ZnS. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера и тщательно промывают и сушат, как указано в п. 1.

Выход 280 г (85%).

26 Заказ 812

Осадок, полученный при очистке раствора с помощью $(NH_4)_2S$, можно растворить в H_2SO_4 и присоединить к раствору $ZnSO_4$ при следующем процессе получения препарата.

3. В раствор 100 г $ZnCl_2 \cdot 2H_2O$ (ч. д. а) в 100 мл воды приливают при охлаждении водой 135 мл NH_4OH (пл. 0,91). Раствор нагревают, добавляют раствор 0,5 г Na_2S в 5 мл воды, взбалтывают и оставляют на ночь.

Затем раствор разбавляют водой до объема 1 л фильтруют через складчатый фильтр. Фильтрат нагревают до 80—90 °С, приливают раствор 18 г $Na_2S \cdot 5H_2O$ (ч. д. а) в 18 мл воды и нагревают еще 30 мин. Выпавший осадок ZnS отсасывают на воронке Бюхнера, промывают горячей водой и сушат при 85—90 °С.

Выход 55 г (92%).

4. Кристаллический ZnS можно получить из аморфного препарата *. В кварцевую трубку помещают 100—125 г аморфного ZnS, полученного осаждением сероводородом из раствора цинковой соли, трубку вакуумируют до остаточного давления 1 мм рт. ст. и нагревают 2 ч при 80—105 °С. Затем снижают давление до $1 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., температуру повышают до 980 °С и препарат выдерживают в этих условиях 4 ч. При охлаждении на стенках трубки оседают бесцветные кристаллы возогнанного ZnS, содержащего только $1{,}5 \cdot 10^{-5}$% Fe и $1 \cdot 10^{-6}$% Cu.

ЦИНК СЕРНОКИСЛЫЙ (ЦИНК СУЛЬФАТ, ЦИНКОВЫЙ КУПОРОС)

Zincum sulfuricum | Zinc sulphate | Zinksulfat

$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ **Мол. в. 287,54**

Свойства

Бесцветные кристаллы ромбической системы, пл. 1,97 г/см³. В сухом воздухе реактив постепенно выветривается. При 39 °С плавится в кристаллизационной воде, переходя в $ZnSO_4 \cdot 6H_2O$, при 250—280 °С обезвоживается; при температуре красного каления разлагается на ZnO и SO_3. Очень хорошо растворим в воде (33,4% безводной соли при 15 °С), нерастворим в этиловом спирте.

Приготовление

В 1150 г 20%-ной H_2SO_4 (ч.) постепенно (избегая чрезмерно бурной реакции) прибавляют (*под тягой*) 170 г гранулированного Zn. В конце реакции смесь нагревают; небольшое количество Zn должно остаться нерастворенным **.

В раствор вносят 1 мл 30%-ной H_2O_2 и кашицу из 2 г $ZnCO_3$ или ZnO в 2 мл воды, тщательно перемешивают и дают отстояться. Убедившись в полноте осаждения железа (при встряхивании подкисленной пробы отфильтрованного раствора с NH_4NCS и изоамиловым спиртом последний не должен окрашиваться в розовый цвет), смесь фильтруют. Фильтрат упаривают до образования плотной кристаллической пленки, затем охлаждают водой, часто перемешивая. Кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера и сушат на пергаментной бумаге при комнатной температуре.

Выход 500 г (66%). Полученный препарат обычно соответствует реактиву квалификации ч. д. а. ***.

---

* Скачков Б. И. Цвет. мет., 1958, № 6, с. 94.

** Целесообразно перерабатывать на $ZnSO_4$ также отработанные растворы из аппаратов Киппа при получении водорода из H_2SO_4 и Zn.

*** Препарат квалификации ос. ч. можно получить по аналогичной методике, приведенной для сернокислого кадмия (см. разд. «Кадмий сернокислый», приготовление п. 3), заменив кадмиевую соль цинковой.

ЦИНК УГЛЕКИСЛЫЙ (ЦИНК КАРБОНАТ)

Zincum carbonicum | Zinc carbonate | Zinkkarbonat

$ZnCO_3$ **Мол. в. 125,38**

Свойства

Аморфный порошок, пл. 4,44 г/см³. Почти нерастворим в воде ($5{,}7 \cdot 10^{-5}$%, ПР = $1{,}45 \cdot 10^{-11}$ при 25 °С); при промывании водой частично, а при кипячении полностью переходит в основную соль.

Основной углекислый цинк имеет переменный состав. Это белый порошок, пл. 4,4 г/см³. Очень мало растворим в воде (0,001% при 15 °С). При 140 °С разлагается на ZnO, CO_2 и H_2O.

Приготовление

1. Нормальный углекислый цинк состава $ZnCO_3$ можно получить следующим образом.

В охлажденный до 3 °С раствор 15 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 700 мл воды приливают при перемешивании 300 мл также охлажденного насыщенного раствора $KHCO_3$, через который предварительно в течение нескольких часов пропускался CO_2.

Смесь выдерживают 3—4 дня на холоду (ниже 10 °С) и 2—3 дня при комнатной температуре, пока рыхлый вначале осадок не превратится в кристаллический порошок. Осадок промывают ледяной водой декантацией до удаления SO_4^{2-} и сушат при 20—50 °С.

Выход 6,3 г (96%).

2. Для получения основного углекислого цинка вливают тонкой струей при постоянном перемешивании раствор 2 вес. ч. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в кипящий раствор 9 вес. ч. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, смесь кипятят 5—10 мин и после отстаивания фильтруют. Осадок промывают декантацией горячей водой до удаления SO_4^{2-}, отсасывают на воронке Бюхнера, отжимают и сушат при 100 °С.

ЦИНК УКСУСНОКИСЛЫЙ (ЦИНК АЦЕТАТ)

Zincum aceticum | Zinc acetate | Zinkacetat

$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ **Мол. в. 219,49**

Свойства

Блестящие мелкие шестигранные чешуйчатые кристаллы, пл. 1,735 г/см³. При 100 °С гидрат теряет воду, переходя в $Zn(CH_3COO)_2$, пл. 1,84 г/см³. При более высокой температуре реактив разлагается с выделением ацетона; при 200 °С под уменьшенным давлением (150 мм рт.ст.) возгоняется. Т. пл. 235—237 °С. Хорошо растворим в воде (28,5% при 20 °С).

Приготовление

Препарат квалификации ч. д. а. можно получить по методике, основанной на растворении ZnO в уксусной кислоте:

$$ZnO + 2CH_3COOH = Zn(CH_3COO)_2 + H_2O$$

В 300 мл 20%-ной CH_3COOH, нагретой до 75—80 °С, вносят 50 г ZnO (техн.) и фильтруют. В раствор добавляют 8—10 мл 3%-ной H_2O_2, нагревают до кипения и приливают по каплям 2%-ный раствор $Ba(CH_3COO)_2$ до тех пор, пока в растворе останутся ничтожные количества SO_4^{2-}. Для проверки полноты осаждения SO_4^{2-} пробу раствора фильтруют и добавляют $Ba(CH_3COO)_2$ (отсутствие мути указывает на полное осаждение SO_4^{2-}).

Далее в раствор вносят 5 г свежеосажденного $ZnCO_3$, смесь кипятят 5 мин, затем нагревают еще 40—50 мин на водяной бане (для коагуляции осадка) и фильтруют. В фильтрат приливают CH_3COOH до слабого запаха и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, а маточный раствор упаривают до образования кристаллической пленки и кристаллизуют. Соль сушат при комнатной температуре.

ЦИНК-УРАНИЛ УКСУСНОКИСЛЫЙ (АЦЕТАТ ЦИНКА И УРАНИЛА, ЦИНК-УРАНИЛ АЦЕТАТ)

—	Zinc uranyl acetate	Zinkuranylacetat

$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 7H_2O$ Мол. в. 1085,80

Свойства

Желто-зеленая кристаллическая масса является реактивом на Na^+: в растворах, содержащих Na^+, дает желтый кристаллический осадок тройного ацетата $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$. Раствор реактива рекомендуется хранить в темном месте.

Приготовление

1. Раствор препарата можно приготовить по следующей упрощенной методике.

Растворяют при нагревании 10 г уксуснокислого уранила в 6 мл 30%-ной CH_3COOH и раствор разбавляют 50 мл воды. Отдельно растворяют 30 г $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ в 30 мл 30%-ной CH_3COOH и 50 мл воды. Оба раствора нагревают, сливают вместе и смесь оставляют на ночь. На следующий день прозрачный желтый раствор отфильтровывают.

2. Сухой препарат получают следующим образом.

Растворяют 37 г уксуснокислого уранила в 175 мл горячей воды и добавляют 20 мл 30%-ной CH_3COOH. Отдельно растворяют 105 г в 112 мл воды $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ и приливают 10 мл 30%-ной CH_3COOH. Оба раствора нагревают до 80 °С, сливают вместе в фарфоровую чашку емкостью 0,5 л и охлаждают до 20 °С, при этом обычно выпадает небольшой кристаллический осадок $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$ (за счет примеси Na^+). Если осадок не выпадает, то добавляют по каплям насыщенный раствор CH_3COONa до выпадения натриевой соли. Эту операцию проводят для того, чтобы насытить раствор солью натрия и тем повысить чувствительность реактива.

Раствор выдерживают сутки, затем фильтруют. Фильтрат упаривают на водяной бане при 80—85 °С до образования пленки кристаллов и охлаждают. Выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, промывают 15 мл воды и сушат на стеклянном листе при комнатной температуре. Выход 100 г (60%).

3. Для регенерирования реактива из остатков после определения Na^+ поступают следующим образом*.

Регенерируемую смесь помещают в большой фарфоровый стакан, нагревают, добавляют HNO_3 (пл. 1,40) до растворения осадка и упаривают до появления кристаллической корки. На следующий день выпавшие кристаллы отсасывают на воронке Бюхнера, растворяют при нагревании в воде (в таком количестве, чтобы она только покрывала кристаллы) и оставляют на ночь для кристаллизации.

Кристаллы отделяют и отбрасывают. Фильтраты от первой и второй кристаллизаций соединяют, приливают 10—15 объемн.% HNO_3 (пл. 1,40),

* Тартаковский В. Я. Зав. лаб. 1940, т. 9, № 11—12, с. 1356.

разбавляют в 2—3 раза водой и осаждают при нагревании избытком NH_4OH. Осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают разб. NH_4OH и, растворив в HNO_3, снова переосаждают NH_4OH. Переосаждение проводят 3 раза. Бесцветные фильтраты выливают, а осадок, состоящий изураната аммония, загрязненного гидроокисями Fe и Al, сушат при 60—70 °С.

Для очистки полученную массу растирают, переносят в фарфоровый стакан и приливают 800 мл воды. Затем при нагревании вносят 120—150 г $(NH_4)_2CO_3$ и, продолжая нагревать, перемешивают до полного растворения ураната. Осадок $Fe(OH)_3$ и $Al(OH)_3$ отфильтровывают. В фильтрат постепенно приливают HNO_3 до кислой реакции, кипятят и осаждают диуранат аммония $(NH_4)_2U_2O_7$ с помощью NH_4OH. Осадок отфильтровывают и сушат при 60—70 °С.

Для приготовления раствора уксуснокислого цинк-уранила к 20 г $(NH_4)_2U_2O_7$ приливают 150 мл воды и 22 мл 60%-ной CH_3COOH и нагревают при перемешивании до полного растворения соли. Отдельно растворяют 68 г $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ в смеси 75 мл воды и 5 мл 60%-ной CH_3COOH. Оба раствора нагревают, сливают вместе и смесь оставляют на сутки, затем отфильтровывают от осадка. Фильтрат используют как реактив на Na^+.

ЦИНК ФОСФОРИСТЫЙ (ЦИНК ФОСФИД)

Zincum phosphoratum	Zinc phosphide	Zinkphosphid

Zn_3P_2 Мол. в. 258,06

Свойства

Серые кристаллы кубической или тетрагональной системы, пл. 4,55 г/см³ при 13 °С. Т. пл. выше 420, т. кип. 1100 °С. В воде и этиловом спирте нерастворим.

Сильно ядовит (используется в качестве яда для грызунов). При действии сильных кислот выделяет фосфин:

$$Zn_3P_2 + 6HCl = 3ZnCl_2 + 2PH_3\uparrow$$

Приготовление

1. Препарат можно получить синтезом из цинка и фосфора*.

В запаянной толстостенной кварцевой ампуле нагревают смесь эквивалентных количеств цинка и фосфора, медленно в течение 9—10 ч повышая температуру до 400 °С, затем в течение 12 ч — до 650 °С, после чего охлаждают.

2. Препарат можно получить, восстанавливая безводный фосфорнокислый цинк водородом или другими восстановителями**:

$$Zn_3(PO_4)_2 + 8H_2 = Zn_3P_2 + 8H_2O\uparrow$$

Кристаллическую соль $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ нагревают при 250 °С до постоянной массы. Образовавшийся безводный $Zn_3(PO_4)_2$ помещают в кварцевую трубку и, вытеснив воздух водородом (*проверить на полноту вытеснения!* См. примечание 1 на стр. 87), нагревают трубку до 1030—1050 °С. Препарат частично возгоняется и оседает на стенках трубки в виде серебристо-серых кристаллов. Реакция не доходит до конца.

* Угай Я. А. Введение в химию полупроводников. М., «Высшая школа», 1965. См. с. 265.

** Амирова С. А., Печковский В. В., Тюленева Г. Е. Изв. вузов. Химия и хим. технология. Иваново, 1967, т. 10, № 1, с. 3.

Водород можно заменить древесным углем:

$$Zn_3(PO_4)_2 + 8C = Zn_3P_2 + 8CO\uparrow$$

Смешивают эквивалентные количества безводного $Zn_3(PO_4)_2$ и угля в порошке и смесь нагревают до 1000—1050 °С в токе чистого азота. Фосфид цинка частично возгоняется.

Состав полученного продукта близок к теоретическому.

ЦИНК ФОСФОРНОКИСЛЫЙ (ЦИНК ФОСФАТ, ЦИНК ОРТОФОСФАТ)

Zincum phosphoricum — Zinc phosphate — Zinkphosphat

$Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ — Мол. в. 458,11

Свойства

Бесцветные кристаллы ромбической системы, пл. 3,03—3,04 г/см³. Практически нерастворим в воде (ПР = $9{,}1 \cdot 10^{-33}$), растворим в кислотах.

Приготовление

1. Кристаллический препарат можно получить по реакции:

$$3ZnCl_2 + 4Na_2HPO_4 = Zn_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl + 2NaH_2PO_4$$

В раствор соли цинка приливают раствор Na_2HPO_4 до полного осаждения $Zn_3(PO_4)_2$. Не отфильтровывая осадка, в раствор добавляют ледяную CH_3COOH до полного растворения и полученный раствор кипятят несколько минут. Выпавшие кристаллы препарата отсасывают на воронке Бюхнера, промывают небольшим количеством воды и сушат при 100 °С.

2. Крупнокристаллический $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ реактивной чистоты можно получить методом «гомогенного осаждения» из растворов, содержащих соль цинка, фосфорную кислоту и мочевину *:

$$3ZnSO_4 + 2H_3PO_4 + 3(NH_2)_2CO + 7H_2O = Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 + 3CO_2\uparrow$$

В раствор 66 г $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (ч. д. а.) или 30 г $ZnCl_2$ (ч. д. а.) в 500 мл воды вносят 10 мл H_3PO_4 (ч., пл. 1,70) и 60 г мочевины. Смесь нагревают на кипящей водяной бане 3—4 ч, прикрыв горло реакционной колбы часовым стеклом для уменьшения испарения. Нагревание прекращают, когда pH раствора достигнет 6,0 (проба по универсальной индикаторной бумаге).

После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают несколько раз холодной водой и сушат на воздухе. Выход ~35 г (~100%).

ЦИНК ХЛОРИСТЫЙ (ЦИНК ХЛОРИД)

Zincum chloratum — Zinc chloride — Zinkchlorid

$ZnCl_2$ — Мол. в. 136,28

$ZnCl_2 \cdot 1{,}5H_2O$ — Мол. в. 163,30

Свойства

Безводный реактив — белый порошок, пл. 2,91 г/см³; плавленый препарат — прозрачная фарфоровидная масса. Т. пл. 315—326, т. кип. 733 °С; при 650—700 °С образуется густой белый дым возгоняющегося $ZnCl_2$. Реактив чрезвычайно гигроскопичен, влажный воздух, пропущенный через $ZnCl_2$, содержит только 0,98 мг/л H_2O. Хорошо растворим в воде (78,6% при 20 °С), этиловом спирте, диэтиловом эфире и глицерине.

Гидрат $ZnCl_2 \cdot 1{,}5H_2O$ — крупные хорошо образованные бесцветные призматические кристаллы, расплывающиеся на воздухе. Т. пл. 26 °С. Гидрат устойчив только в интервале 12,5—26 °С. Очень хорошо растворим в воде, этиловом спирте и глицерине.

Приготовление

1. Безводный плавленый препарат можно получить по методике, основанной на растворении цинка в соляной кислоте:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

Листовой цинк разрезают на кусочки, промывают их 5%-ной HCl (техн.), затем водой и сушат.

В смесь 400 г Zn и 1 л воды постепенно приливают (под тягой) 1 л HCl (ч. д. а., пл. 1,19), изредка перемешивая. Когда выделение H_2 ослабеет, раствор подогревают на водяной бане до прекращения выделения пузырьков газа и оставляют на ночь.

Раствор сливают с оставшегося металла и пропускают (*под тягой*) через него хлор 10—15 мин. Затем вносят 20—25 г $ZnCO_3$ и нагревают на водяной бане 1 ч, изредка перемешивая. После отстаивания смесь фильтруют через воронку с пористой стеклянной пластинкой. Фильтрат упаривают на водяной бане до 1/3 объема, затем нагревают на газовой горелке до образования сухой массы (температура соли должна быть около 230 °С). К массе добавляют 1 мл HCl (пл. 1,19) и соль расплавляют * при температуре 400 °С. Когда выделение пузырьков почти прекратится, расплавленную соль сливают в другую чашку и охлаждают в эксикаторе над конц. H_2SO_4. По охлаждении плав переносят на пергаментную бумагу, покрывают сверху листом пергамента и легкими ударами молотка разбивают на куски. Препарат сразу же переносят в банку, закрывают корковой пробкой и заливают парафином. Выход 650 г (77%).

2. Кристаллический препарат $ZnCl_2 \cdot 1{,}5H_2O$ получается, если раствор $ZnCl_2$ упарить до консистенции сиропа, смешать с HCl (пл. 1,19) и оставить для кристаллизации.

---

* Потапова Н. М., Карякин Ю. В. Тезисы докладов III Всесоюзного совещания по фосфатам. Рига, «Зинатне», 1971. См. с. 375.

* Если при плавлении получается темная жидкость, то охлаждают ниже 100 °С и добавляют 1—2 капли 30%-ной H_2O_2 и 2—3 капли HCl (пл. 1,19).

ЮРИЙ ВИКТОРОВИЧ КАРЯКИН,

ИВАН ИВАНОВИЧ АНГЕЛОВ

ЧИСТЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

Редактор *Л. Н. Ларичева*
Технический редактор *В. М. Скитина*
Художник *А. Я. Михайлов*
Корректоры *Г. Н. Сидорова, Л. В. Лазуткина*

Т-12322. Сдано в набор 21/I 1974 г. Подписано в печать 27/VI 1974 г.
Формат бумаги 60 × 90¹/₁₆. Бум. тип. № 2. Усл. печ. л. 25,5. Уч.-изд. л. 34,11.
Тираж 31 500 экз. Заказ 812. Изд. № 433. Цена 1 р. 87 к.

Издательство «Химия»,
107076, Москва, Стромынка, 13

Ленинградская типография № 6 «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли.
196006, г. Ленинград, Московский пр., 91

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д·И·МЕНДЕЛЕЕВА

ПЕРИОДЫ	РЯДЫ	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
		ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ									
1	I	(H)						H 1 1,0079 ВОДОРОД			He 2 4,00260 ГЕЛИЙ
2	II	Li 3 6,941 ЛИТИЙ	Be 4 9,01218 БЕРИЛЛИЙ	B 5 10,81 БОР	C 6 12,011 УГЛЕРОД	N 7 14,0067 АЗОТ	O 8 15,9994 КИСЛОРОД	F 9 18,99840 ФТОР			Ne 10 20,179 НЕОН
3	III	Na 11 22,98977 НАТРИЙ	Mg 12 24,305 МАГНИЙ	Al 13 26,98154 АЛЮМИНИЙ	Si 14 28,086 КРЕМНИЙ	P 15 30,97376 ФОСФОР	S 16 32,06 СЕРА	Cl 17 35,453 ХЛОР			Ar 18 39,948 АРГОН
4	IV	K 19 39,098 КАЛИЙ	Ca 20 40,08 КАЛЬЦИЙ	Sc 21 44,9559 СКАНДИЙ	Ti 22 47,90 ТИТАН	V 23 50,9414 ВАНАДИЙ	Cr 24 51,996 ХРОМ	Mn 25 54,9380 МАРГАНЕЦ	Fe 26 55,847 ЖЕЛЕЗО	Co 27 58,9332 КОБАЛЬТ	Ni 28 58,70 НИКЕЛЬ
	V	29 Cu 63,546 МЕДЬ	30 Zn 65,38 ЦИНК	31 Ga 69,72 ГАЛЛИЙ	32 Ge 72,59 ГЕРМАНИЙ	33 As 74,9216 МЫШЬЯК	34 Se 78,96 СЕЛЕН	35 Br 79,904 БРОМ			36 Kr 83,80 КРИПТОН
5	VI	Rb 37 85,4678 РУБИДИЙ	Sr 38 87,62 СТРОНЦИЙ	Y 39 88,9059 ИТТРИЙ	Zr 40 91,22 ЦИРКОНИЙ	Nb 41 92,9064 НИОБИЙ	Mo 42 95,94 МОЛИБДЕН	Tc 43 98,9062 ТЕХНЕЦИЙ	Ru 44 101,07 РУТЕНИЙ	Rh 45 102,9055 РОДИЙ	Pd 46 106,4 ПАЛЛАДИЙ
	VII	47 Ag 107,868 СЕРЕБРО	48 Cd 112,40 КАДМИЙ	49 In 114,82 ИНДИЙ	50 Sn 118,69 ОЛОВО	51 Sb 121,75 СУРЬМА	52 Te 127,60 ТЕЛЛУР	53 I 126,9045 ИОД			54 Xe 131,30 КСЕНОН
6	VIII	Cs 55 132,9054 ЦЕЗИЙ	Ba 56 137,34 БАРИЙ	La 57 ★ 138,9055 ЛАНТАН	Hf 72 178,49 ГАФНИЙ	Ta 73 180,9479 ТАНТАЛ	W 74 183,85 ВОЛЬФРАМ	Re 75 186,207 РЕНИЙ	Os 76 190,2 ОСМИЙ	Ir 77 192,22 ИРИДИЙ	Pt 78 195,09 ПЛАТИНА
	IX	79 Au 196,9665 ЗОЛОТО	80 Hg 200,59 РТУТЬ	81 Tl 204,37 ТАЛЛИЙ	82 Pb 207,2 СВИНЕЦ	83 Bi 208,9804 ВИСМУТ	84 Po [209] ПОЛОНИЙ	85 At [210] АСТАТ			86 Rn [222] РАДОН
7	X	Fr 87 [223] ФРАНЦИЙ	Ra 88 226,0254 РАДИЙ	Ac 89 ★★ [227] АКТИНИЙ	Ku 104 [261] КУРЧАТОВИЙ	105					

Атомный вес — U 92 — Атомный номер
238,029
УРАН

Атомные веса приведены по углеродной шкале (атомный вес изотопа углерода ^{12}C равен 12 точно). В квадратных скобках приведены массовые числа наиболее устойчивых изотопов.

★ лантаноиды

Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 7
140,12	140,9077	144,24	[145]	150,4	151,96	157,25	158,9254	162,50	164,9304	167,26	168,9342	173,04	174,97
ЦЕРИЙ	ПРАЗЕОДИМ	НЕОДИМ	ПРОМЕТИЙ	САМАРИЙ	ЕВРОПИЙ	ГАДОЛИНИЙ	ТЕРБИЙ	ДИСПРОЗИЙ	ГОЛЬМИЙ	ЭРБИЙ	ТУЛИЙ	ИТТЕРБИЙ	ЛЮТЕЦИЙ

★★ актиноиды

Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	(No) 102	(Lr) 103
232,0381	231,0359	238,029	237,0482	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[254]	[257]	[258]	[255]	[256]
ТОРИЙ							БЕРКЛИЙ	КАЛИФОРНИЙ	ЭЙНШТЕЙНИЙ	ФЕРМИЙ	МЕНДЕЛЕВИЙ	(НОБЕЛИЙ)	(ЛОУРЕНСИЙ)