

РУКОВОДСТВО КЪ ПРИГОТОВЛЕНІЮ  
ХИМИЧЕСКИХЪ, НЕОРГАНИЧЕСКИХЪ  
ПРЕПАРАТОВЪ

Д-ра К. Рюста,  
Привать-доцента Университета въ Женевѣ.

Переводъ сочиненія «Anleitung zur Darstellung anorganischer  
Präparate von Dr. C. Rüst.»

Подъ редакцію Л. Явейна,

Преподавателя Спб. Технологическаго Института Императора Николая I.

*Съ 15 полтитажамн.*

---

С.-ПЕТЕРБУРГЪ.  
Изданіе К. Л. РИККЕРА.  
Невскій проспектъ, д. № 14.  
1903.

120229

## В в е д е н і е.

Приступая къ получению химическихъ препаратовъ, прежде всего необходимо дать себѣ ясный и точный отчетъ о реакціяхъ, по которымъ приготовляемый препаратъ образуется. Для этого составляютъ соотвѣтствующія химическія уравненія и вставляютъ молекулярные вѣса отдѣльныхъ веществъ, вычисляя затѣмъ отношеніе, въ которомъ эти вещества должны быть примѣняемы для реакціи, а, въ случаѣ надобности, и количества ихъ, необходимыя для иолученія опредѣленнаго количества препарата.

Задача состоитъ, болышею частью, во первыхъ, въ получении возможно-чистаго препарата, и притомъ, во вторыхъ, въ получении его въ возможно-болышемъ количествѣ. Такъ какъ исходные матеріалы не всегда бываютъ чистыми, то обыкновенно и не получаютъ теоретическаго количества, которое, тѣмъ не менѣе, всегда вычисляютъ.

Полученный въ чистомъ видѣ препаратъ взвѣшиваютъ и вычисляютъ процентное количество его по отношенію къ ожидаемому по теории.

Отношеніе это составляетъ выходъ препарата, который стремятся увеличивать по возможности.

Въ чистотѣ иолученнаго препарата необходимо убѣдиться или путемъ качественного анализа, доказывая отсутствие извѣстныхъ примѣсей, или путемъ количественнаго опредѣленія основанія или кислоты полученной соли.

При болышинствѣ реакціи получаютъ, кромѣ приготовляемаго вещества, еще другіе, такъ называемые побочные

продукты. Этими послѣдними не пренебрегаютъ, но также стараются выдѣлить ихъ въ чистомъ видѣ. Въ технику только отъ переработки такихъ побочныхъ продуктовъ нѣкоторыя производства и становятся выгодными.

Полученные чистые продукты сохраняютъ, въ зависимости отъ ихъ свойствъ, въ стеклянкахъ, снабженныхъ ярлыками, на которыхъ обозначаютъ или название продукта или его химическую формулу, количество въ граммахъ, замѣтку о чистотѣ его и наконецъ время получения.

При установлении приборовъ должно войти въ привычку стремление придавать имъ, по возможности, красивый видъ. Для достижения этого, ниже приводятся нѣкоторыя общія замѣчания, на которыя, кромѣ того слѣдуетъ обращать вниманіе въ виду ихъ цѣлесообразности.

Необходимые сосуды выбираютъ такихъ размѣровъ, чтобы въ нихъ удобно помѣщались иримѣняемая количества. Слишкомъ большіе сосуды непрактичны и некрасивы, а при слишкомъ малыхъ сосудахъ, размѣры которыхъ не рассчитаны, реакция сопровождается нерѣдко перебрасываніемъ или переливаніемъ, если, напримѣръ, содержимое начинаетъ пѣниться, такъ что приходится прекращать работу, быстро замѣнять сосуды и тому подобное.

Стеклянные трубки, посредствомъ которыхъ соединяютъ приборы или сосуды, должны быть соответствующаго діаметра.

Изгибаются стеклянные трубки въ свѣтящемся пламени обыкновенной плоской газовой горѣлки. При этомъ нагревается равномерно довольно длинная часть стеклянной трубки, такъ что при загибании получается равномерная дуга, въ которой внутренній діаметръ трубки не суживается замѣтнымъ образомъ. При нагреваніи же въ пламени горѣлки Бунзена, размягчается только небольшая часть трубки, которая затѣмъ значительно суживается въ изгибѣ.

Изгибаемую трубку нагреваютъ въ верхней части свѣтящагося пламени, въ которомъ она покрывается сперва копотью, постоянно вращая и держа ее за одинъ конецъ

до тѣхъ поръ, пока свободный конецъ не начнетъ опускаться самъ собою. Такимъ образомъ получаютъ равномерно-изогнутую, красивую дугу.

Для разрѣзанія стеклянной трубки, ее слегка надпиливаютъ трехграннымъ напильникомъ или особымъ ножомъ для стекла и, взявъ трубку обѣими руками такъ, чтобы больше пальцы пришлись иодъ надрѣзъ, ее растягиваютъ и вмѣстѣ съ тѣмъ слегка изгибаютъ. При широкихъ, толстостѣнныхъ трубкахъ къ надрѣзу сперва прижимаютъ размяченную въ пламени стеклянную трубку, а затѣмъ онускаютъ на него каплю воды.

Полученные такимъ образомъ острые края разрѣзанной трубки оплавливаютъ въ пламени газовой горѣлки, въ которой конецъ трубки держатъ при постоянномъ вращении до тѣхъ поръ, пока края не закруглятся сами собою. Оплавленными должны быть края всѣхъ стеклянныхъ трубокъ, примѣняемыхъ для составления приборовъ.

При соединении стеклянныхъ трубокъ между собою посредствомъ каучуковыхъ трубокъ, слѣдятъ за тѣмъ, чтобы края ихъ почти соприкасались. Этимъ достигается двойная выгода: во первыхъ уменьшается поверхность каучука, на которую могутъ дѣйствовать проходяще газы или жидкости, а во вторыхъ бережется матеріаль.

Чтобы каучуковыя трубки легко надѣвались на стеклянныя трубки, смачиваютъ концы ихъ слюною или каплею воды или сильно разбавленною щелочью).

Для сохранения нѣкоторой подвижности въ части, соединяющей трубки, берутъ, конечно, каучуковую трубку подлиннѣе, но не больше чѣмъ требуется для данной цѣли.

Примѣняемая деревянная пробка выбираютъ изъ хорошаго, мягкаго матеріала и размягчаютъ предварительно сдавливаніемъ между пальцами или при помощи пробочнаго нажима. Для просверливанія пробокъ пользуются пробочнымъ буромъ, имѣющимъ хорошо рѣзущій край, или же круглымъ напильникомъ. Просверленное отверстие обязательно должно быть подходящаго діаметра, такъ чтобы вставляемая стеклянная трубка входила съ небольшимъ

трениемъ. Слишкомъ узкое отверстие увеличиваютъ круглымъ напильникомъ.

Въ каучуковыя пробки трубки вставляютъ, смачивая ихъ предварительно водою или сильно-разбавленною щелочью. Никогда не слѣдуетъ съ силою вдавливать трубки въ слишкомъ узкія отверстия. Попытка кончается почти всегда разламываніемъ трубки, а сверхъ того и пораненіемъ пальцевъ.

Составивъ приборъ для опыта, обязательно, до пользования имъ, необходимо убѣдиться въ томъ, что всѣ пробки и соединенія плотно держатъ.

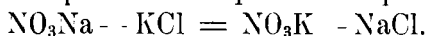
Примѣняя промывныя стеклянки, предварительно убѣждаются еще въ томъ, что онѣ соединены правильно.

Соблюденіе разсмотрѣнныхъ общихъ указаній значительно способствуетъ достиженію удовлетворительныхъ результатовъ.

## 1. Азотнокаліевая соль, $\text{NO}_3\text{K}$ .

(Каліевая селитра)

Каліевую селитру получают обменным разложением чилийской или натриевой селитры с хлористым калием:



По общему правилу образуется наиболее трудно растворимая соль, в данном случае азотнокаліевая.

В 100 частях холодной воды растворяются:

25 частей $\text{NO}_3\text{K}$	32 части $\text{KCl}$
80 „ $\text{NO}_3\text{Na}$	35 „ $\text{NaCl}$

Получение. В фарфоровой чашке растворяют 85 гр. чилийской селитры в 100 к. см. \*) воды и прибавляют, при постоянном помешивании, небольшими порциями, мало по малу 75 гр. хлористого калия, измельченного в порошок. Затем продолжают кипятить еще около полчаса, доливая водою по мере ее испарения.

Отделение азотнокаліевой соли от образовавшегося хлористого натрия основано на различной растворимости обеих солей в горячей воде. Как выше указано, в холодной воде азотнокаліевая соль растворяется гораздо труднее, чем хлористый натрий, но в горячей воде калиевая соль растворяется легко, тогда как растворимость хлористого натрия только немногим больше, чем в холодной воде.

В 100 частях горячей воды растворяются:

247 частей  $\text{NO}_3\text{K}$  и 39,5 частей  $\text{NaCl}$ .

\*) Гр. обозначает граммы, а к. см.—кубические сантиметры.

Если, поэтому, смѣсь обѣихъ солей нагрѣвать съ водою, то вода растворяетъ сперва азотнокаліевую соль, тогда какъ большая часть хлористаго натрія остается нерастворенною.

Полученный горячій растворъ поэтому фильтруютъ, применяя для предупрежденія охлаждения воронку съ горячей водою (рис. 1), черезъ плоенный фильтръ. При охлажденіи фильтрата, изъ него выдѣляются кристаллы, которые собираютъ на обыкновенномъ фильтрѣ и промываютъ небольшимъ количествомъ холодной воды.

Рис. 1.



Хлористый натрій, оставшійся на плоенномъ фильтрѣ, споласкиваютъ теплою водою, которую соединяютъ съ маточнымъ растворомъ отъ кристаллизаціи и затѣмъ выпариваютъ для получения еще второй кристаллизаціи.

Полученные кристаллы очищаютъ, перекристаллизовывая ихъ пзъ горячей воды до тѣхъ поръ, пока приготовленный въ пробиркѣ растворъ нѣсколькихъ кристалликовъ не даетъ болѣе реакціи на хлоръ.

Свойства. Калиевая селитра кристаллизуется большими, ромбическими призмами, не содержащими кристаллизационной воды. На воздухѣ она не измѣняется и, въ противоположность къ натріевой селитрѣ, не гигроскопична. Вкусъ ея освѣжающій, рѣзко соленый. При нагрѣваніи до  $339^{\circ}$  она плавится, а при болѣе сильномъ нагрѣваніи разлагается, выдѣляя кислородъ и оставляя азотистокаліевую соль. Въ водѣ селитра растворяется довольно легко и растворимость ея значительно увеличивается съ повышеніемъ температуры. Насыщенный при нагрѣваніи растворъ кипитъ при  $114^{\circ}$ .

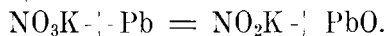
100 частей воды растворяютъ 14 частей селитры при  $0^{\circ}$

"	"	"	247	"	"	"	$100^{\circ}$
"	"	"	327	"	"	"	$114^{\circ}$

## 2. Азотистокаліевая соль, $\text{NO}_2\text{K}$ .

(Азотистокислый кали).

Какъ выше указано азотнокаліевая соль плавится при  $340^\circ$ , выдѣляя при этомъ кислородъ и превращаясь въ азотистокаліевую соль. Легче и совершеннѣе это возстановленіе происходитъ въ присутствіи легко окисляющагося металла, напримѣръ свинца:



Полученіе. Въ желѣзной чашкѣ или тиглѣ нагрѣваютъ 100 гр. азотнокаліевой соли до плавления и прибавляютъ, хорошо перемѣшивая желѣзнымъ шпателемъ, небольшими порціями 204 гр. свинца, который при этомъ энергично окисляется. При прилежномъ перемѣшиваніи реакція заканчивается большею частью въ 25—30 минутъ.

Еще кашицеобразную массу выливаютъ въ другую желѣзную чашку большихъ размѣровъ или на большую желѣзную пластинку, облегчая этимъ необходимое затѣмъ измелеченіе.

Полученную массу, хорошо истертую въ порошокъ, неоднократно выщелачиваютъ кипящею водою, фильтруя черезъ слоенный фильтръ. Въ соединенные, еще горячіе фильтраты пропускаютъ въ продолженіе нѣсколькихъ минутъ, не дольше, угольную кислоту для осажденія растворившихся соединеній свинца въ видѣ углекислыхъ солей, снова фильтруютъ и сгущаютъ фильтратъ на водяной банѣ. Полученный растворъ точно нейтрализуютъ азотною кислотою и даютъ ему охлаждаться. При этомъ выдѣляются кристаллы неизмѣнившейся азотнокаліевой соли, которые отцѣживаютъ. Растворъ выпариваютъ затѣмъ до суха, а остающуюся соляную массу плавятъ на голомъ огнѣ. Расплавленную массу выливаютъ на желѣзный листъ и разбиваютъ на куски, которые перемѣщаютъ еще теплыми въ предварительно тарированную стеклянку.

Свойства. Расплавленная азотистокаліевая соль представляетъ бѣлую, волокнистую кристаллическую массу, которая притягиваетъ влажность воздуха, расплываясь. Содер-

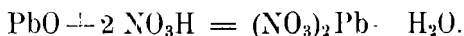


жание азотной кислоты опредѣляютъ титрованиемъ при посредствѣ марганцовокалиевой соли.

### 3. Азотносвинцовая соль. $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ .

*(Азотнокислый свинецъ).*

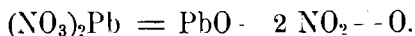
Окись свинца, получаемую при приготовлении азотнокалиевой соли въ видѣ побочнаго продукта (ср. стр. 7), превращаютъ въ азотносвинцовую, растворяя ее въ разбавленной азотной кислотѣ:



Полученіе. Сперва, для полнаго удаленія калиевой соли, окись свинца тщательно промываютъ горячею водою, перемѣщаютъ ее въ стаканъ и приливаютъ, перемѣшивая, столько разбавленной азотной кислоты, чтобы почти все растворилось. Затѣмъ нагреваютъ до кипѣнія, приливаютъ, если не вся азотносвинцовая соль растворяется, воды, фильтруютъ и даютъ кристаллизоваться. Для дальнѣйшаго очищенія перекристаллизовываютъ еще разъ изъ горячей воды.

Соль можно получить и прямымъ раствореніемъ свинца въ азотной кислотѣ; въ такомъ случаѣ на 50 гр. свинца берутъ 41 гр.  $\text{NO}_3\text{H}$  или 181 к. см. кислоты удѣльнаго вѣса 1,12.

Свойства. Азотносвинцовая соль образуетъ правильные, большею частью октаэдрическіе кристаллы бѣлаго цвѣта. При комнатной температурѣ 50 частей ея растворяются въ 100 частяхъ воды, приблизительно. При красномъ каленіи она плавится и разлагается на окись свинца, двуокись азота и кислородъ:

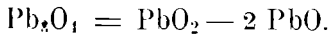


### 4. Перекись свинца. $\text{PbO}_2$ .

*(Двуокись свинца).*

Окись свинца или соли ея превращаются окислителями въ перекись свинца. Можно также исходить изъ промежу-

точного окисла, сурика,  $Pb_3O_4$ , который, при обработкѣ азотной кислотой, распадается на нерастворимую въ этой кислотѣ перекись свинца и на растворяющуюся окись свинца:



Полученіе. I. Въ большой фарфоровой чашкѣ растворяютъ 50 гр. уксусносвинцовой соли въ 100 к. см. воды и приготавливаютъ между тѣмъ растворъ бѣлизной извести, растирая 100 гр. 30—35 процентной бѣлизной извести съ 10 к. см. воды въ ступкѣ до тѣхъ поръ, пока не получится однородная кашлица, которую разбавляютъ водою и фильтруютъ черезъ плоенный фильтръ. Остатокъ на фильтрѣ промываютъ еще нѣсколькими кубич. сантиметрами воды.

Приготовленные два раствора смѣшиваютъ въ взятой фарфоровой чашкѣ и кипятятъ до тѣхъ поръ, пока еще слышенъ запахъ уксусной кислоты. Послѣ этого даютъ отстояться и отцѣживаютъ нѣсколько куб. см. въ пробирку, къ которымъ приливаютъ немного раствора бѣлизной извести. Если при кипяченіи въ пробиркѣ появится еще бурый осадокъ, то это указываетъ на недостатокъ въ бѣлизной извести раствора, который въ такомъ случаѣ приливаютъ еще до тѣхъ поръ, пока въ новой пробѣ не окажется больше неразложившейся уксусносвинцовой соли.

Для пробы можно пользоваться и сѣроводородной водою, что однакожъ сопровождается небольшой потерей вещества, тогда какъ пробы съ бѣлизною известью соединяютъ опять съ приготавливаемымъ препаратомъ.

По окончаніи реакции, прозрачную жидкость отдѣляютъ декантациею и промываютъ, декантациею же, образовавшуюся перекись свинца горячею водою. Послѣ тщательнаго промыванія осадокъ перемѣщаютъ въ фарфоровую воронку и отсасываютъ его при помощи насоса.

Препаратъ сохраняютъ влажнымъ (въ видѣ пасты) въ стеклянкѣ съ притертою пробкою, такъ какъ для различныхъ цѣлей онъ примѣняется лучше именно въ такомъ видѣ. Для высушиванія же его нагреваютъ въ фарфоровой чашкѣ на водяной банѣ.

Изъ 50 гр. уксусносвинцовой соли получаютъ въ среднемъ 30 гр. перекиси, что составляетъ выходъ, равняющийся 95 процентамъ.

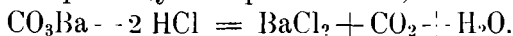
Свойства. Перекись свинца — порошокъ темнобураго цвѣта и удѣльнаго вѣса 8,933. При накаливании она превращается въ окись. 5 гр. перекиси, прокипяченной съ 60 к. см. воды и нѣсколькими каплями азотной кислоты должны давать фильтратъ, не осаждающийся азотносеребряною солью и не дающий при выпаривании на часовомъ стеклѣ остатка.

II. Другой способъ Въ фарфоровой чашкѣ обрабатываютъ 60 гр. сурика 100 к. см. азотной кислоты удѣльнаго вѣса 1,25 на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока продуктъ не приметъ чисто бурый цвѣтъ. Затѣмъ промываютъ, декантируя, горячею водою. Первые промывныя воды сохраняютъ и перерабатываютъ выпариваниемъ на азотносвинцовую соль. Полученную перекись свинца сохраняютъ, какъ указано при первомъ способѣ ея получения.

Изъ 4 частей сурика получаютъ 1,5 части перекиси. Выходъ колеблется въ зависимости отъ чистоты примѣняемаго сурика.

### 5. Хлористый барій, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,

Въ большой фарфоровой чашкѣ разбавляютъ 100 к. см. крѣпкой соляной кислоты (удѣльнаго вѣса 1,16) 300 к. см. воды и присыпаютъ мало по малу небольшими порціями, хорошо перемѣшивая 100 гр. пестертаго въ мелкій порошокъ витерита (углебаріевой соли):



Прибавляютъ столько витерита, чтобы часть его осталась не растворимою и нагреваютъ до кипѣнія. Примѣсъ желѣза, которое содержится почти во всѣхъ сортахъ витерита также растворяется, но осаждается этимъ избыткомъ въ видѣ углекислой соли и такимъ образомъ удаляется.

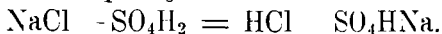
Черезъ нѣкоторое время пробу жидкости отцѣживаютъ въ пробирку, въ которой открываютъ желѣзо желѣзносне-

родистымъ калиемъ. Для ускоренія осажденія желѣза прибавляютъ немного бромной воды, которая окисляетъ соль закиси желѣза въ окись, лучше выдѣляющуюся. Убѣдившись въ отсутствіи желѣза, фильтруютъ и выпариваютъ на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока на поверхности жидкости не начнетъ выдѣляться кристаллическая пленка. Тогда раствору даютъ спокойно охлаждаться, причемъ большая часть образовавшагося хлористаго барія осаждается въ кристаллахъ, которые собираютъ на фильтръ. Сгущая затѣмъ маточный растворъ выпариваніемъ, можно получить еще вторую кристаллизацию.

Для очищенія полученный хлористый барій растворяютъ при кипяченіи въ водѣ, но въ количествѣ только необходимомъ для полученія насыщеннаго раствора, изъ котораго затѣмъ большая часть соли снова выдѣляется въ кристаллахъ.

Другой способъ очищенія состоитъ въ томъ, что въ насыщенный на холоду растворъ соли пропускаютъ струю хлористаго водорода до насыщенія этимъ газомъ. При этомъ хлористый барій осаждается въ видѣ очень чистаго, мелко кристаллическаго порошка.

Хлористый водородъ получаютъ дѣйствіемъ разбавленной кислоты на поваренную соль:



Для этого сперва приливаютъ 100 к. см. крѣпкой сѣрной кислоты къ 30 к. см. воды, не наоборотъ \*), что сопровождается сильнымъ разогрѣваніемъ, и, по охлажденіи, переливаютъ эту смѣсь въ колбу (въ 500 к. см.), содержащую 100 гр. хлористаго натрія. Колбу закрываютъ пробкою, въ которую вставляютъ предохранительную трубку и газоотводную трубку, изогнутую подъ прямымъ угломъ (рис. 2). Слабо нагрѣвая, получаютъ равномерную струю хлористаго водорода, который направляютъ въ растворъ хло-

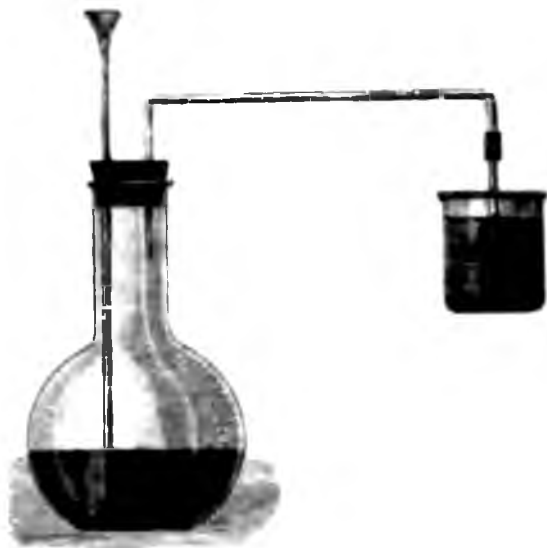
\*) При разбавленіи кислотъ и ѣдкихъ щелочей поступаютъ всегда такимъ образомъ, что разбавляемую жидкость вливаютъ въ воду, имѣя въ виду, что тогда, при возможномъ разбрызгиваніи, выбросится только разбавленный растворъ.

ристаго барія при посредствѣ воронки, обращенной отверстиемъ внизъ.

Выдѣлившійся кристаллическій порошокъ соли собираютъ на фильтрѣ и отсасываютъ при помощи водяного насоса. Затѣмъ промываютъ еще два раза небольшимъ количествомъ воды, которую каждый разъ отсасываютъ. Продуктъ высушиваютъ въ фарфоровой чашкѣ на водяной банѣ.

Свойства. Хлористый барій кристаллизуется безцвѣтными, плоскими, четырехсторонними, ромбическими пластин-

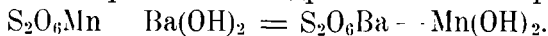
Рис. 2.



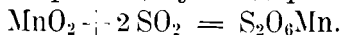
ками и содержитъ двѣ молекулы кристаллизационной воды. При  $100^{\circ}$  кристаллы теряютъ всю воду, которая, однакожь при оставленіи высушенной соли на воздухѣ, мало по малу снова притягивается. Вкусъ соли горькій и противный, она очень ядовита.

### 6. Дитионовобаріевая соль, $S_2O_6Ba \cdot 2H_2O$ .

Эта соль образуется при обмѣнномъ разложеніи дитионовокислой закиси марганца съ гидратомъ окиси барія:



Соль же марганца образуется при дѣйстви сѣрнистаго газа на перекись марганца, суспендированную въ водѣ:



Полученіе. Сѣрнистый газъ получаютъ по способу, описанному на стр. 21 или пользуются жидкой сѣрнистою кислотою, выпускаемою для этого изъ желѣзныхъ цилиндровъ, въ которыхъ она имѣется въ продажѣ.

Въ полулитровой колбѣ суспендируютъ 50 гр. мелко истертой перекиси марганца (пиролюзита) въ 250 к. см. воды и пропускаютъ сѣрнистый газъ, поставивъ колбу для охлаждения въ сосудъ съ холодной водою. Въ случаѣ надобности прибавляютъ немного льду.

По раствореніи большей части перекиси марганца (все количество ея не растворяется, такъ какъ пиролюзитъ содержитъ горную породу и другія примѣси), содержимое колбы переливаютъ, не обращая вниманія на нерастворимую часть, въ большую фарфоровую чашку и нагреваютъ.

Между тѣмъ приготавливаютъ насыщенный растворъ 201,7 гр. гидрата окиси барія въ 200 к. см. кипящей воды и приливаютъ этотъ растворъ при помѣшываніи въ растворъ дитионовокислой закиси марганца. При помощи пипетки вынимаютъ пробу, которую фильтруютъ въ пробирку и прибавляютъ нѣсколько капель сѣрнистаго аммонія. Если при этомъ осаждается сѣрнистый марганецъ, то прибавляютъ еще гидрата окиси барія и повторяютъ опытъ до тѣхъ поръ, пока въ взятой пробѣ не окажется марганца. Тогда фильтруютъ и промываютъ горячею водою. Въ фильтратъ пропускаютъ углекислый газъ для осажденія избытка барія въ видѣ углекислой соли, снова фильтруютъ и выпариваютъ до начинающейся кристаллизаціи.

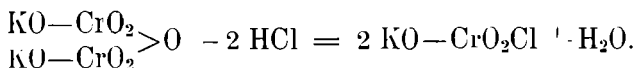
Свойства. Дитионовобаріевая соль образуетъ безцвѣтные, блестяще кристаллы, которые при  $100^\circ$  теряютъ всю

кристаллизационную воду и становятся непрозрачными. Поэтому кристаллы высушивают только на воздухъ между пропускною бумагою. Степень чистоты опредѣляютъ аналитически, прокаливая отвѣшенное количество соли въ тиглѣ до постояннаго вѣса. Изъ полученнаго количества вычисляютъ содержание окиси барія (45,96% BaO).

## 7. Хлорохромовокаліевая соль, CrOCl<sub>3</sub>K.

(Соль Пелто).

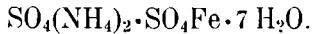
При дѣйствіи крѣпкой соляной кислоты на двухромовокаліевую соль атомъ кислорода замѣщается двумя атомами хлора, причемъ выдѣляется вода и молекула соли расщепляется на двѣ молекулы хлорохромовокислаго калия:



Полученіе. Въ стаканѣ (въ 300 к. см.) растворяютъ 50 гр. измельченной въ тонкій порошокъ двухромовокаліевой соли въ 65 к. см. чистой крѣпкой соляной кислоты, предварительно разбавленной 50 к. см. воды. Послѣ растворенія при слабомъ нагрѣваніи фильтруютъ черезъ воронку съ горячей водою (рис. 1 стр. 6) и даютъ фильтрату кристаллизоваться. По прошествіи 24 часовъ образовавшіеся кристаллы отсасываютъ съ помощью водяного насоса и высушиваютъ затѣмъ на глиняной тарелкѣ.

Свойства. Хлорохромовокаліевая соль образуетъ блестящія кристаллическія иглы краснаго цвѣта, которыя при нагрѣваніи до 100° выдѣляютъ хлоръ. При нагрѣваніи съ крѣпкою сѣрною кислотою (въ пробиркѣ) соль выдѣляетъ бурые пары хлористаго хромилла, CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, который, будучи хлорангидридомъ, разлагается водою на хромовую и соляную кислоты.

8. Сѣрноокислая соль аммонія и закиси желѣза.



(Соль Мора).

Эта двойная соль образуется при кристаллизаціи смѣшанныхъ растворовъ сѣрноокислой закиси желѣза и сѣрноокислаго аммонія.

Полученіе. Сперва готовятъ два отдѣльные раствора.

А. Въ колбу (въ 1 литръ) помѣщаютъ 25 гр. желѣзной проволоки, разрѣзанной на куски, приливаютъ 400 к. см. разбавленной 10 процентной сѣрной кислоты и нагреваютъ на водяной банѣ для ускоренія растворенія желѣза. Полученный растворъ, въ которомъ плаваютъ черные хлопья углерода, фильтруютъ и сгущаютъ выпариваніемъ въ фарфоровой чашкѣ.

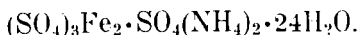
В. Въ большой чашкѣ нейтрализуютъ 400 к. см. 10 процентной сѣрной кислоты приблизительно 140 к. см. 10 процентнаго раствора амміака и сгущаютъ растворъ образовавшейся сѣрноаммоніевой соли.

Приготовленные такимъ образомъ два концентрированные раствора смѣшиваютъ еще теплыми и даютъ смѣси кристаллизоваться. Полученные кристаллы отцѣживаютъ, промываютъ небольшимъ количествомъ холодной воды и, когда вода стечетъ, высушиваютъ между пропускной бумагой. Сгущая маточный растворъ, можно получить еще вторую кристаллизацію.

Свойства. Соль Мора кристаллизуется въ прозрачныхъ моноклиномѣрныхъ кристаллахъ, голубоватаго цвѣта и содержитъ 6 молекулъ кристаллизационной воды. На воздухѣ соль не измѣняется. Одну седьмую часть ея вѣса составляетъ желѣзо. Въ виду ея постоянства соль Мора предпочитаютъ желѣзному купоросу и примѣняютъ для установленія титра растворовъ марганцовокаліевой соли.



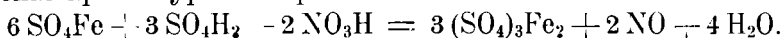
### 9. Сѣрноокислая соль аммонія и окиси желѣза.



(Желѣзные квасцы).

Эта двойная соль готовится по двумъ различнымъ способамъ. По одному готовятъ сперва растворъ сѣрнокислой закиси желѣза, окисляемой азотною кислотою, и приливаютъ затѣмъ вычисленное количество сѣрной кислоты и сѣрноаммониевой соли, а по другому способу окисляютъ соль Мора, прибавляя по одной молекулы сѣрной кислоты и сѣрнокислой закиси желѣза.

А. Въ колбѣ (въ 1 литрѣ) растворяютъ 25 гр. желѣзной проволоки въ 605 к. см. 10 процентной сѣрной кислоты и отцѣживаютъ растворъ въ большую фарфоровую чашку. Къ нѣсколько охладившемуся раствору прибавляютъ при помѣшиванн 42 к. см. азотной кислоты удѣльнаго вѣса 1,12 и нагреваютъ, кипятя до прекращенія выдѣленія краснобурыхъ паровъ:



Когда соль закиси желѣза окислится въ соль окиси, въ чемъ убѣждаются отдѣльною пробой, растворъ сильно сгущаютъ до полного удаленія избытка азотной кислоты \*). Затѣмъ приливаютъ предварительно приготовленный растворъ сѣрноаммониевой соли и даютъ кристаллизоваться.

Слишкомъ сильнаго выпариванія слѣдуетъ избѣгать, потому что тогда выдѣляется желтоватого цвѣта основная соль, которая затѣмъ очень трудно растворяется. Чтобы вызвать кристаллизацию въ растворъ бросаютъ нѣсколько кристалликовъ. Выдѣлившиеся кристаллы собираютъ на фильтръ, промываютъ небольшимъ количествомъ холодной воды и, когда вода стечетъ вполне, высушиваютъ между пропускной бумагою. Сгущая маточный растворъ, можно получить еще довольно значительное количество соли.

\* ) Растворъ, сгущенный до консистенции сиропа, покрывается пленкою, препятствующей дальнѣйшему выпариванню. Въ такомъ случаѣ добавляютъ воды и снова выпариваютъ.

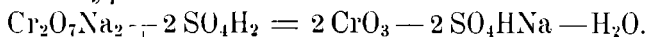
В. Въ колбѣ (въ 1 литрѣ) растворяють 100 гр. соли Мора и 71 гр. сѣрнокислой закиси желѣза въ 230 к. см. 10 процентной сѣрной кислоты. Растворъ процѣживаютъ черезъ фильтръ прямо въ большую фарфоровую чашку, въ которой окисляютъ 48 к. см. азотной кислоты (уд. в. 1,12), поступаая затѣмъ какъ выше описано при А.

Свойства. Желѣзные квасцы кристаллизуются большими октаэдрами, цвѣта аметиста. Они содержатъ 24 молекулы кристаллизационной воды и даютъ съ водою зеленовато-бурый растворъ. Растворъ не долженъ содержать ни азотной кислоты, ни хлора. Для опредѣленія количества желѣза 1 гр. квасцовъ накалпваютъ въ фарфоровомъ тиглѣ до постояннаго вѣса, причемъ получаютъ окись желѣза. При нагрѣваннн до 150° квасцы теряютъ 23 молекулы воды, а при 230° выдѣляется вся кристаллизационная вода.

## 10. Ангидридъ хромовой кислоты. $\text{CrO}_3$ .

(Хромовый ангидридъ).

Исходнымъ матеріаломъ служить двуххромокалиевая или натріевая соль, которая разлагается крѣпкою сѣрною кислотою по уравненію:



Предпочитають натріевую соль, потому что она растворяется въ водѣ гораздо легче, чѣмъ двуххромокалиевая соль.

Полученіе. Въ объемистой фарфоровой чашкѣ растворяють 100 гр. грубо измельченной двуххромонатріевой соли въ 250 к. см. воды.

Если растворъ окажется непрозрачнымъ, то его фильтруютъ. Къ прозрачному раствору приливаютъ тонкою струею, перемѣшивая, 400 к. см. сырой крѣпкой сѣрной кислоты. При этомъ смѣсь разогрѣвается и подѣ конецъ появляются маленькіе, малиново-красные кристаллы хромового ангидрида, количество которыхъ при спокойномъ стояніи значительно увеличивается.

По охлажденнн фильтруютъ черезъ стеклянную вату,

небольшое количество которой помещаютъ въ шейку обыкновенной стеклянной воронки. Чашку споласкиваютъ фильтратомъ и отжимаютъ собранный въ воронкѣ осадокъ пестикомъ. Для удаления сѣрной кислоты хромовый ангидридъ промываютъ чистой крѣпкой азотной кислотой. Цѣль достигается сравнительно легко, если азотной кислоты приливаютъ столько, чтобы ею какъ разъ покрывалась поверхность ангидрида, и затѣмъ ждутъ, пока она не стечетъ, надавливая при этомъ пестикомъ. Обыкновенно достаточно повторить это промываніе 4—5 разъ, чтобы вся сѣрная кислота оказалась отмытою.

Въ этомъ убѣждаются, собирая немного протекающей жидкости въ пробирку и приливая хлористаго барія.

Затѣмъ кристаллы хромоваго ангидрида перемѣщаютъ на пористую глиняную тарелку, которая быстро всасываетъ азотную кислоту, если массу тщательно промѣснить на ней при помощи фарфороваго шпателя. Для полного удаления азотной кислоты и воды кристаллы нагреваютъ въ фарфоровой чашкѣ на водяной банѣ до тѣхъ поръ, пока еще слышится запахъ азотной кислоты. Вполнѣ высушенную массу перемѣщаютъ еще теплою въ предварительно протарпрованную и хорошо высушенную стеклянку съ пришлифованною пробкою. Фильтруютъ, промываютъ и высушиваютъ по возможности быстро, такъ какъ хромовый ангидридъ гигроскопиченъ. Выходъ: 58—60 0 0.

Свойства. Хромовый ангидридъ образуетъ ромбическіе, малиново-красные кристаллы, быстро притягивающе влажность и расплывающіеся на воздухъ въ буроватокрасную жидкость. При 192° ангидридъ плавится въ краснобурую массу. при охлажденіи которой образуется красная кристаллическая кора. При температурѣ выше 250° онъ разлагается, выдѣляя кислородъ.

Въ чистотѣ препарата убѣждаются, растворяя небольшое количество его въ водѣ со спиртомъ и возстановляя крѣпкой соляной кислотой. Полученный зеленый растворъ не долженъ осаждаться хлористымъ баріемъ.

## 11. Сульфосурьмянонатриевая соль, $\text{SbS}_4\text{Na}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

(Соль Шлиппе).

Сѣрнистая сурьма растворяется при обработкѣ ея растворомъ сѣрнистыхъ щелочныхъ металловъ, а при испареніи полученнаго раствора выдѣляются красивые кристаллы, составъ которыхъ отвѣчаетъ формулѣ приведенной соли, названной по химику, впервые получившему ее, солью Шлиппе. Формула и конституція этой соли отвѣчаютъ трехосновной нормальной сурьмяной кислотѣ, въ которой однакожъ всѣ кислородные атомы замѣщены атомами сѣры.



Полученіе. Въ объемистой фарфоровой чашкѣ растворяютъ 27 гр. кристаллической угленатриевой соли (или соотвѣтствующее количество обезвоженной соли) въ 135 к. см. воды; затѣмъ гасятъ 9 гр. ѣдкой извести 27 к. см. воды и смѣшиваютъ полученную кашицу съ первымъ растворомъ <sup>1)</sup>. Послѣ этого присыпаютъ 18 гр. мелко истертой сѣрнистой сурьмы и 3 гр. также истертаго сѣрнаго цвѣта и нагреваютъ, постоянно помѣшивая, до кипѣнія. Продолжая кипятить, доливаютъ водою по мѣрѣ испаренія ея. Кипятятъ до тѣхъ поръ, пока сѣрый цвѣтъ смѣси не превратится въ желтый. Затѣмъ растворъ декантируютъ черезъ фильтръ и извлекаютъ остатокъ въ чашкѣ, кипятя его приблизительно съ 50 к. см. воды. Оба филтратата соединяютъ и выпариваютъ на водяной банѣ до начинающейся кристаллизаци. Если при этомъ жидкость приметъ бурый цвѣтъ и сдѣлается мутною, то приливаютъ немного ѣдкаго натра.

Полученные кристаллы собираютъ на фильтръ, а изъ сгущаемаго маточнаго раствора можно получить еще вторую кристаллизацию.

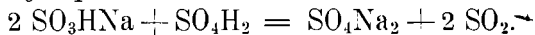
<sup>1)</sup> Въмѣсто смѣси соды и ѣдкой извести, образующей ѣдкій натръ, можно, конечно, примѣнять прямо соотвѣтствующее количество ѣдкаго натра.

Свойства. Сульфосурьмянонатриевая соль кристаллизуется въ почти безцвѣтныхъ или, большею частью желтоватыхъ, большихъ тетраэдрахъ, которые на воздухѣ вывѣтриваются, покрываясь бурой корою. Сохранять эти кристаллы можно въ спиртовомъ растворѣ ѣдкаго натра или въ маточномъ растворѣ, къ которому прибавляютъ немного ѣдкаго натра.

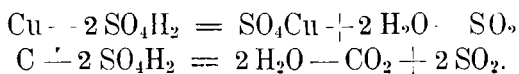
## 12. Ангидридъ сѣрнистой кислоты, SO<sub>2</sub>.

(Сѣрнистый газъ).

Для полученія сѣрнистаго газа въ технику сжигаютъ сѣру или содержащія сѣру матеріалы въ печахъ особеннаго устройства. Въ лабораторіи же разлагаютъ сѣрную кислоту восстановителями или дѣйствуютъ кислотой на продажный растворъ двусѣрнистой щелочи:



Восстановителями служатъ мѣдь или древесный уголь, но въ послѣднемъ случаѣ получается смѣсь сѣрнистаго газа съ углекислымъ:



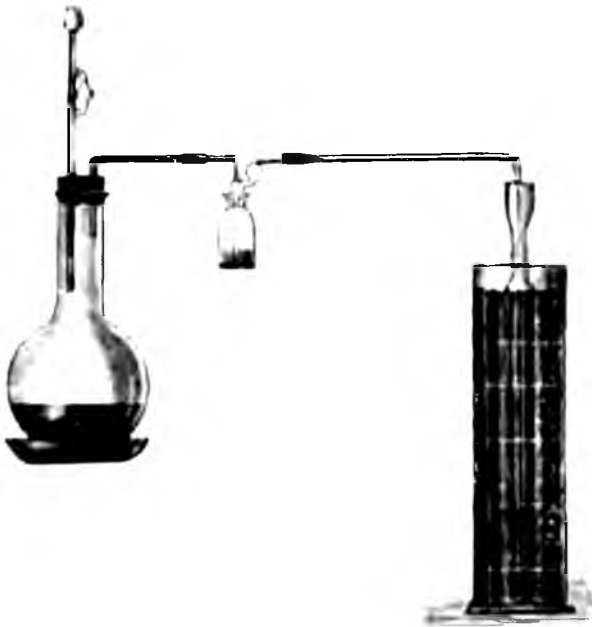
Полученіе. Въ колбу (въ 1/2 литра) помещаютъ 100 гр. мѣдныхъ стружекъ и 100 к. см. сырой крѣпкой сѣрной кислоты и вставляютъ въ нее предварительно приспособленную пробку, въ которую вставлены предохранительная трубка съ воронкообразнымъ расширеніемъ и газоотводная трубка изогнутая подъ прямымъ угломъ (рис. 3). Эту послѣднюю соединяютъ со стекляною Дрекселя, содержащую сѣрную кислоту, пройдя которую, газъ проводится по другой газоотводной трубкѣ (съ діаметромъ въ 5 мм. приблизительно) до дна широкой, толстостѣнной, снизу запаянной, а въ верхней части сѣуженной трубки, длина которой 50—60 см., а діаметръ 15—20 мм. [Сѣуженіе трубки необходимо для требуемаго затѣмъ запаиванія].

Эта трубка служитъ приемникомъ для сжиженія сѣр-

нистаго газа и ставится для этого въ большой цилиндръ, который наполняется охлаждающею смѣсью изъ хорошо перемѣшиваемыхъ 3 частей снѣга и 1 части поваренной соли \*).

Колбу съ мѣдью и кислотою сперва нагрѣваютъ на сѣткѣ или песчаной банѣ, а когда реакція уже началась, то выдѣляется столько тепла, что она продолжается сама собою, такъ что горѣлку отнимаютъ или значительно уменьшаютъ пламя. Если же реакція тѣмъ не менѣе пойдетъ слишкомъ

Рис. 3.



бурно, то приливаютъ черезъ предохранительную трубку еще 80 к. см. холодной крѣпкой сѣрной кислоты. Въ противномъ случаѣ эти 80 к. см. приливаютъ при замедлении тока газа. Подъ конецъ обязательно нагрѣваютъ.

) Максимальное понижение температуры, достигаемое этой смѣсью доходить до  $-21^{\circ}$ . Примѣняя вмѣсто снѣга ледъ, необходимо истолочь его на возможно мелкіе куски, чтобы достигнуть наилучшаго охлаждения.

При тщательномъ охлажденіи почти весь сѣрнистый газъ сжижается. Если уже образовалось нѣкоторое количество жидкой сѣрнистой кислоты, то можно поддерживать довольно быстрою струю газа. За температурою охлаждающей смѣси слѣдятъ по термометру и обновляютъ ее по частямъ, чтобы не прерывать охлаждения.

По раствореніи всей мѣди и при замедленіи тока газа газопроводную трубку вынимаютъ и, оставляя пріемникъ въ охлаждающей смѣси, запаиваютъ суженную часть его на паяльномъ столѣ. Верхнюю часть трубки сохраняютъ, чтобы затѣмъ по увеличеніи вѣса трубки опредѣлить выходъ сѣрнистой кислоты. Послѣ запаиванія трубку оставляютъ въ цилиндрѣ съ охлаждающею смѣсью до слѣдующаго дня.

Свойства. Сѣрнистый газъ обладаетъ острымъ раздражающимъ до кашля запахомъ. Сжижается онъ подъ атмосфернымъ давленіемъ при  $-15^{\circ}$  въ безцвѣтную, легко подвижную жидкость, удѣльный вѣсъ которой при  $-20^{\circ}=1,49$ . При температурѣ около  $15^{\circ}$  она находится подъ давленіемъ 6 атмосферъ. Точка кипѣнія ея подъ атмосфернымъ давленіемъ  $-10^{\circ}$ .

### 13. Сѣрномѣдная соль, $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

(Мѣдный купоросъ).

При полученіи сѣрнистаго ангидрида (прим. 12) получается очень кислый растворъ нечистой сѣрномѣдной соли, которую очищаютъ кристаллизациею.

По охлажденіи, оставшуюся въ колбѣ (рис. 3, стр. 21), кашицеобразную массу, содержащую обыкновенно еще нерастворившуюся мѣдь, обрабатываютъ и, при взбалтываніи, нагреваютъ мало по малу до кипѣнія. Затѣмъ фильтруютъ черезъ слоенный фильтръ, пользуясь воронкою съ горячей водою (рис. 1, стр. 6) и собираютъ фильтратъ въ колбѣ. Быстро охлаждая эту колбу подъ краномъ, получаютъ первую кристаллизацию въ мелкихъ кристалликахъ, если только не было прибавлено слишкомъ много воды. Пріемъ

этотъ, которымъ часто пользуются, называется получениемъ прерванной кристаллизаціи, при которой выпадаютъ маленькіе кристаллики, не содержаще маточнаго раствора, а потому и оказывающіеся болѣе чистыми. Кристаллики отсасываютъ при посредствѣ водяного насоса и промываютъ небольшимъ количествомъ холодной воды. Маточный растворъ сгущаютъ выпариваніемъ и получаютъ новую кристаллизацію.

Въ концѣ концовъ полученныя кристаллизаціи соединяютъ и снова перекристаллизовываютъ.

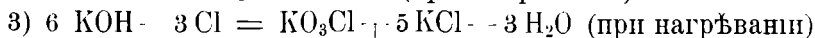
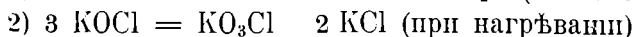
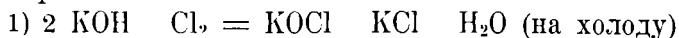
Свойства. Сѣрномѣдная соль кристаллизуется въ триклинномѣрныхъ кристаллахъ синяго цвѣта, которые содержатъ пять молекулъ кристаллизаціонной воды. Въ сухомъ воздухѣ они вывѣтриваются съ поверхности. При 200° они теряютъ всю кристаллизаціонную воду и даютъ бѣлый порошокъ, который жадно поглощаетъ влажность и примѣняется для обезвоженія высокопроцентнаго спирта.

Водный растворъ соли показываетъ слабо кислую реакцію и обладаетъ противнымъ металлическимъ вкусомъ.

#### 14. Хлорноватокалиевая соль, $\text{KO}_3\text{Cl}$ .

(Бертоллетова соль).

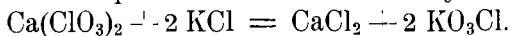
При дѣйствіи хлора на фднія щелочи получаютъ въ зависимости отъ температуры двѣ различныя соли. При низкой температурѣ образуется на ряду съ хлористымъ металломъ хлорноватистокислая соль, которая при нагрѣваніи превращается въ хлорноватокислую соль. Если же хлоръ пропускается въ теплый растворъ фдкой щелочи, то на ряду съ хлористымъ металломъ образуется прямо хлорноватокислая соль:



Такъ какъ фдкое кали слишкомъ дорого, чтобы служить исходнымъ матеріаломъ, то получаютъ, какъ и въ технику,



сперва хлорноватокальцевую соль, которую затѣмъ превращаютъ обмѣннымъ разложениемъ въ калиевую соль:



Трудно растворимая хлорноватокалиевая соль легко отдѣляется кристаллизациею отъ хлористаго кальція и получается въ чистомъ видѣ.

При опытахъ въ маломъ размѣрѣ обѣ реакци можно произвести однимъ приемомъ.

Въ колбѣ въ 500 к. см. гасятъ 60 гр. ѣдкой извести 300 к. см. воды и растворяютъ въ полученномъ известковомъ молокѣ 20 гр. хлористаго калия.

Хлоръ получаютъ изъ соляной кислоты и пиролюзита, составляя приборъ слѣдующимъ образомъ. Помѣстивъ въ колбу \*) въ 500 к. см. 100 гр. пиролюзита (кусочками величиною въ горошину), ее закрываютъ пробкою, черезъ которую вставляются предохранительная и газоотводная трубка \*) (рис. 4).

Колбу ставятъ на сѣтку или на песочную баню.

Выдѣляющійся хлоръ пропускаютъ сперва черезъ промывную стеклянку съ водою и затѣмъ черезъ трубку, внутренній діаметръ которой, по крайней мѣрѣ, 10 мм. и которая доходитъ до дна колбы, содержащей известковое молоко.

При вливаніи соляной кислоты черезъ предохранительную трубку хлоръ выдѣляется большею частью безъ нагрѣванія, такъ что кислоту слѣдуетъ приливать только мало по малу (особенно при употребленіи мелкаго пиролюзита), чтобы предупредить слишкомъ бурную реакцію. При замедленіи выдѣленія газа подогрѣваютъ.

Растворъ хлористаго марганца, получаемый при этомъ выдѣленіи хлора, можно переработать впослѣдствіи (прим. 30).

Пропусканіе хлора въ известковое молоко начинаютъ, когда оно приметъ температуру въ 50—60°, которую поддерживаютъ въ продолженіи всего пропускающаго, нагрѣвая на водяной банѣ.

---

\*) Въмѣсто обыкновенной колбы можно пользоваться колбою изъ фаянса съ боковою трубкою, причѣмъ ее нагрѣваютъ въ чашкѣ съ водою или съ растворомъ соли.

По окончании выдѣленія хлора, колбу нагреваютъ еще нѣкоторое время на водяной банѣ для удаленія избытка хлора.

Растворъ хлорноватокислой соли часто окрашивается въ розовый цвѣтъ, что объясняется образованиемъ небольшого количества марганцовокислой соли, которая образуется

Рис. 4.



вслѣдствіе окисленія марганца хлоромъ. Слѣды же марганца содержатся почти во всѣхъ известнякахъ, во всякомъ случаѣ это присутствіе марганца не обусловливается пиролюзитомъ, примѣняемымъ для получения хлора.

Когда послѣ нѣ котораго нагреванія растворъ не пахнетъ болѣе хлоромъ, фильтруютъ и выпариваютъ фильтратъ въ фарфоровой чашкѣ, на водяной банѣ, до образования кристал-

лической пленки. По охлажденіи выдѣлившіеся кристаллы собираютъ на фильтръ и промываютъ небольшимъ количествомъ воды. Выпариваніемъ маточнаго раствора можно получить еще нѣкоторое количество хлорноватокислой соли. Для очищенія ея всѣ полученные кристаллы перекристаллизовываютъ изъ горячей воды.

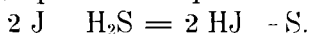
Свойства. Хлорноватокаліевая соль кристаллизуется блестящими пластинками моноклинномѣрной системы. Растворимость соли въ водѣ незначительна; 100 к. см. ледяной воды растворяютъ только 3,3 гр. ея, а при  $100^{\circ}$ —50 гр. Насыщенный при нагрѣваніи растворъ кипитъ при  $104,8^{\circ}$  и содержитъ 60 гр. на 100 к. см. Вкусъ соли освѣжающій и терпкій. Она плавится при  $360^{\circ}$  и выдѣляетъ при нѣсколько высшей температурѣ кислородъ, превращаясь въ хлорнокаліевую соль,  $\text{ClO}_4\text{K}$ , которая при дальнѣйшемъ нагрѣваніи теряетъ весь кислородъ.

Въ технику въ послѣднее время хлорноватокислыя соли получаютъ непосредственно электролизомъ щелочныхъ растворовъ хлористыхъ металловъ.

### 15. Иодистоводородная кислота, $\text{HI}$ .

Эта кислота получается подобнымъ образомъ какъ и бромистоводородная. Но она легко можетъ быть получена и взаимодействіемъ сѣрнистаго водорода съ іодомъ.

При дѣйствіи сѣрнистаго водорода на іодъ, растворенный въ водѣ или іодистоводородной кислотѣ, происходятъ двѣ реакции, отличающіяся термодинамически. Образование іодистоводородной кислоты изъ іода и сѣрнистаго водорода происходитъ при поглощеніи тепла извнѣ. Чтобы этотъ эндотермическій процессъ начался, надо сперва нагрѣвать. Но при раствореніи образующейся іодистоводородной кислоты въ водѣ выдѣляется тепло, происходитъ экзотермическій процессъ, которымъ уже поддерживается разъ начавшаяся реакция:



Полученіе. Въ толстостѣнную колбу Эрленмейера наливаютъ 100 к. см. воды или лучше очень разбавленной

іодистоводородной кислоты, полученной какъ побочный продуктъ при перегонкѣ раньше приготовленной кислоты. Преимущество примѣненія разбавленной кислоты—увеличение растворимости іода, возрастающей, кромѣ того, при нагрѣваніи.

Въ ступкѣ растворяютъ 50 гр. истертаго въ мелкій порошокъ іода и пересыпаютъ небольшое количество его въ колбу съ разбавленною кислотою. Колбу закрываютъ каучуковой пробкою со вставленной въ нее стеклянною трубкою, нижній конецъ которой опускается въ жидкость. Черезъ эту трубку пропускаютъ *сѣрнистый водородъ*, предварительно промываемый водою. Сперва пробку нѣсколько приподнимаютъ, чтобы газомъ вытѣснить изъ колбы воздухъ, а затѣмъ ее вставляютъ герметически и сильно взбалтываютъ, причемъ сѣрнистый водородъ жадно поглощается, а бурый растворъ обезцвѣчивается, выдѣляя сѣру. Послѣ полного обезцвѣчивания прибавляютъ новую порцію іода, который теперь растворяется уже гораздо легче, и снова пропускаютъ сѣрнистый водородъ. Такимъ образомъ продолжаютъ до израсходования всѣхъ 50 гр. іода. Приставшій къ ступкѣ и пестику іодъ можно растворить въ образовавшейся іодистоводородной кислотѣ.

Выдѣляющаяся при реакціи сѣра образуетъ подъ конецъ большой комокъ, который приходится вынимать и растирать въ ступкѣ, чтобы не терять содержащійся въ немъ іодъ.

Послѣ превращенія всего іода въ іодистоводородную кислоту, что обнаруживается полнымъ обезцвѣчиваніемъ жидкости, растворъ выливаютъ въ фарфоровую чашку и нагрѣваютъ до кипѣнія, чтобы удалить избытокъ сѣрнистаго водорода. Сѣру затѣмъ отцѣживаютъ и промываютъ небольшимъ количествомъ теплой воды.

Для сгущенія полученной такимъ образомъ разбавленной кислоты ее подвергаютъ дробной перегонкѣ изъ колбы Вюрца, вставляя термометръ такъ, чтобы шарикъ его опускался въ жидкость. Сначала перегоняется вода или очень разбавленная кислота (которую сохраняютъ для растворенія іода, ср. 26),

а когда температура поднимется до 125—126°, то перегонку прекращаютъ, потому что тогда начинаетъ перегоняться кислота, содержащая около 55 процентовъ Н.І.

Остающаяся въ колбѣ іодистоводородная кислота можетъ содержать немного сѣрной кислоты, которая однакожь большею частью не вредитъ. Для получения же совершенно чистой іодистоводородной кислоты перегонку доводятъ до конца, поставивъ, конечно, другой пріемникъ.

Свойства. Чистая, свѣжеприготовленная іодистоводородная кислота—безцвѣтна. При храненіи и особенно при дѣйствіи свѣта она разлагается, причемъ выдѣляющійся іодъ растворяется, окрашивая растворъ въ бурый цвѣтъ. Слѣдуетъ опредѣлить удѣльный вѣсъ полученной кислоты ареометромъ или, при недостаточномъ количествѣ ея, вѣсами Мора - Вестфаля или же пикнометромъ. Кромѣ того слѣдуетъ убѣдиться въ отсутствіи сѣрной кислоты пробой съ хлористымъ баріемъ.

По описанному способу получается кислота, содержащая не болѣе 57% Н.І. Для получения кислоты большей концентрации приходится примѣнять другой способъ, а именно разложение іодистаго фосфора водою; это аналогично выше описанному приготовленію бромистоводородной кислоты. Въ такомъ случаѣ газообразную іодистоводородную кислоту пропускаютъ въ предварительно приготовленную 57 процентную кислоту до насыщенья, охлаждая притомъ льдомъ.

Полученіе. Въ тубулатную реторту помѣщаютъ 5 гр. краснаго фосфора и 15 к. см. воды и вставляютъ предварительно приспособленную пробку съ предохранительною трубкою и воронкою Булка (рис. 5), вмѣщающую растворъ 75 гр. іода и 35 гр. іодистаго калия въ 15 к. см. воды. Открывая кранъ, этотъ растворъ выпускаютъ по каплямъ въ реторту, причемъ происходитъ разогреваніе, сопровождаемое равномерною струею газа. Черезъ газопроводную, изогнутую трубку газъ пропускаютъ въ 57 процентную кислоту, въ колбѣ Эрленмейера, которую охлаждаютъ водою со льдомъ. Подъ конецъ, когда уже весь растворъ іода выпущенъ изъ воронки, реторту слегка нагрѣваютъ горѣлкою

Бунзена. Газъ пропускаютъ до тѣхъ поръ, пока удѣльный вѣсъ кислоты не дойдетъ до 1,99.

Свойства, Насыщенная при 0° йодистоводородная кислота сильно дымится на воздухѣ и вдвое тяжелѣе воды. Въ сравненіи съ 57 процентною кислотой она менѣе постоянна, такъ что при храненіи она очень скоро окрашивается въ бурый цвѣтъ, причемъ водородъ ея окисляется кислородомъ воздуха въ воду.

Рис. 5.



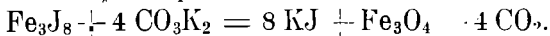
Ввиду ея легкой окисляемости йодистоводородная кислота примѣняется для реакцій энергическаго восстановления, особенно въ органической химіи.

## 16. Йодистый калий, KI.

(*Kalium iodatum*).

Для получения чистаго йодистаго калия исходятъ изъ йодистаго металла, который разлагаютъ углекалиевою солью. Примѣняютъ обыкновенно легко получающееся йодистое желѣзо. По отношенію къ желѣзу іодъ берутъ въ такомъ количествѣ, чтобы, при разложеніи йодистаго желѣза, желѣзо

выдѣлялось въ видѣ закись-окиси  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Выгода такого пріема состоитъ въ полученіи желѣза въ видѣ соединенія, которое легко отфильтровывается:



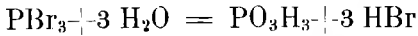
Полученіе. Въ колбу въ 100 к. см. помѣщаютъ 6 гр. желѣзныхъ опилокъ и 50 к. см. дистиллированной воды, прибавляютъ сперва 25 гр. іода небольшими порціями, каждый разъ взбалтывая до растворенія введенной части. Реакція сопровождается разогрѣваніемъ, такъ что время отъ времени колбу охлаждають водою (подъ водопроводнымъ краномъ). По прибавленію указанныхъ 25 гр. іода долженъ получиться растворъ двуіодистаго желѣза,  $\text{Fe J}_2$ , свѣтлозеленаго цвѣта. Если же цвѣтъ раствора окажется бурымъ, то прибавляютъ еще желѣза до обезцвѣчиванія. Затѣмъ фильтруютъ, промываютъ небольшимъ количествомъ воды, а въ фильтратѣ растворяютъ еще 5 гр. іода. Полученный такимъ образомъ растворъ содержитъ соединеніе  $\text{Fe}_3\text{J}_8$ , выдѣлить которое однакожь не удастся, но которое при разложеніи углекалиевою солью даетъ закись-окись желѣза,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Затѣмъ этотъ растворъ іодистаго желѣза вливаютъ, при помѣшиваніи стеклянною палочкою, въ нагрѣтый до кипѣнія (въ фарфоровой чашкѣ) растворъ 16,5 гр. чистой углекалиевой соли въ 50 к. см. воды, поддерживая кипѣніе. При этомъ тотчасъ же получается черный осадокъ закись-окиси желѣза, тогда какъ угольная кислота выдѣляется. Сполоснувши колбу, изъ которой выливался растворъ іодистаго желѣза, водою, дадутъ осадку отстояться и фильтруютъ. Промываютъ небольшимъ количествомъ теплоі воды и выпариваютъ фильтратъ до кристаллизаціи.

Свойства. Іодистый калий кристаллизуется въ безцвѣтныхъ кубахъ и легко растворяется въ водѣ и въ спиртѣ. Вкусъ его соленый. Онъ не долженъ содержать ни углекалиевой соли, ни хлористаго калия. Для очищенія его отъ этихъ примѣсей іодистый калий перекристаллизовываютъ изъ горячей воды.

### 17. Бромистоводородная кислота, HBr.

Эта кислота не получается подобно хлористоводородной, такъ какъ при непосредственномъ дѣйстви сѣрной кислоты на бромистые металлы выдѣляющійся бромистый водородъ частью уже разлагается. Поэтому ее получаютъ обходнымъ путемъ, разлагая трехбромистый фосфоръ водою:



Полученіе: Въ колбу для перегонки въ 100 к. см. (рис. 6) помѣщаютъ 5 гр. краснаго фосфора и 10 к. см. воды. Черезъ пробку, закрывающую колбу, проходитъ шарообразная воронка Булка, въ нижней части вытянутая въ тонкій конецъ, доходящій почти до дна колбы. Въ эту воронку вливаютъ 50 гр. брома. Го-ковая отводная трубка соединяется съ тубулатною ретортою, шейка которой опускается въ колбу Эрленмейера съ 50 к. см. воды, которая служитъ приемникомъ и для охлаждения ставится въ сосудъ съ холодною водою. Назначеніе вставленной такимъ образомъ реторты — предотвратить возможность перетягиваніе жидкости, чего приходится опасаться при слишкомъ быстромъ поглощеніи бромистоводородной кислоты.

Рис. 6





Бромъ выпускають изъ воронки медленно, по каплямъ. Каждая капля, попадающая въ колбу вызываетъ энергичную реакцию, сопровождаемую сильнымъ разогрѣванемъ. Чтобы оно не было слишкомъ значительнымъ, время отъ времени можно охлаждать холодною водою. Выпустивъ весь бромъ, подъ конецъ нагрѣвають, но непродолжительно, для отгонки послѣднихъ количествъ бромистаго водорода.

Свойства. Бромистоводородная кислота безцвѣтный газъ остраго запаха, очень легко растворяющійся въ водѣ. Насыщенный при 0° растворъ содержитъ 82 процента  $\text{HBr}$  и дымится на воздухъ; удѣльный вѣсъ его 1,78. При перегонкѣ такого раствора выдѣляется сперва бромистый водородъ,  $\text{HBr}$ , а при 125—126° перегоняется безъ измѣненія кислота съ 46,83 процента  $\text{HBr}$ , удѣльный вѣсъ которой 1,48. При перегонкѣ болѣе разбавленныхъ растворовъ кислоты отгоняется сперва только вода, а когда температура поднимется до 125—126°, то перегоняется опять кислота постоянного содержания, составляющаго также 46,83 процента  $\text{HBr}$ .

---

### 18. Нитропруссидъ-натріи, $\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Полученіе. 40 гр. истертаго въ порошокъ желѣзистосинеродистаго калия растворяють, нагрѣвая, въ 60 к. см. воды въ стаканѣ въ 500 к. см. Къ раствору приливають, при помѣшиваніи, 64 к. см. азотной кислоты удѣльнаго вѣса 1,24 и нагрѣвають, умѣренно, на водяной банѣ до окончанія реакции. Конецъ реакции опредѣляютъ, прибавляя къ нѣсколькимъ каплямъ буроватой жидкости немного соли закиси желѣза (въ пробиркѣ). При этомъ не должна осаждаться берлинская лазурь, но долженъ выдѣляться осадокъ темно-зеленаго цвѣта съ синеватымъ оттѣнкомъ.

При дѣйствіи кислоты желѣзистосинеродный калий превращается сперва въ желѣзносинеродистый калий, а затѣмъ выдѣляются цианъ, синильная кислота, углекислый газъ и азотъ. По окончаніи реакции смѣсь оставляють на одинъ или на два дня въ покоѣ. По прошествіи этого времени

нейтрализуютъ угленатріевою солью, опредѣляя время отъ времени реакцію при помощи лакмусовой бумажки. Избытка щелочи тщательно избѣгаютъ, такъ какъ образующіеся нитропруссидъ-натрій дѣйствіемъ щелочи разрушается. Нейтрализованный растворъ нагрѣваютъ до кипѣнія и фильтруютъ, а прозрачный фильтратъ быстро выпариваютъ на голомъ огнѣ. По охлажденіи къ раствору приливаютъ равный объемъ спирта, чтобы выдѣлить большую часть калиевой селитры, образовавшейся при реакціи, снова фильтруютъ и быстро выпариваютъ для возможно скорого выдѣленія спирта. [Въ присутствіи спирта нитропруссидъ-натрій разлагается довольно быстро подѣ влияніемъ свѣта, вслѣдствіе чего необходимо возможно быстрое удаление спирта].

Изъ сгущеннаго выпариваемъ раствора темнокраснаго цвѣта при охлажденіи выдѣляются красивые кристаллы, которые отсасываютъ и промываютъ небольшимъ количествомъ холодной воды. Затѣмъ высушиваютъ между пропускною бумагою. Выпаривая маточный растворъ, можно получить еще вторую кристаллизацию.

Свойства. Нитропруссидъ-натрій кристаллизуется въ рубиновокрасныхъ, ромбическихъ кристаллахъ, содержащихъ двѣ молекулы кристаллизационной воды. Водный растворъ даетъ уже со слѣдами растворимыхъ сѣрнистыхъ металловъ растворъ интенсивнаго краснопурпурнаго цвѣта.

## 18. Желѣзосинеродистый калий, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ .

(Соль Гмелина или красное синь-калий).

При окисленіи желѣзистосинеродистый калий,— желтое синь-калий, легко превращается въ соединеніе окиси желѣза— красное синь-калий. Окислителями служатъ бромъ или хлоръ. Бромъ представляетъ то преимущество, что легко взвѣшивается, но, благодаря выработанному Грэбе способу получения хлора при посредствѣ марганцовокислыхъ солей, въ настоящее время можно также легко получать и точно

опредѣленные количества хлора, такъ что, вѣроятно, при-  
мѣненію хлора и слѣдуетъ давать предпочтеніе.

Полученіе. Въ колбѣ, приблизительно въ 400 к. см.,  
растворяютъ 50 гр. грубо-измельченнаго желѣзистосине-  
родистаго калия въ 200 к. см. воды и приливаютъ, часто  
взбалтывая, мало по малу 9,5 гр. брома, каждый разъ  
ожидавая, чтобы прибавленное количество успѣвало раство-  
риться. Подъ конецъ растворъ принимаетъ темный, зелено-  
вато-желтый цвѣтъ. Чтобы убѣдиться, что весь желѣзисто-  
синеродистый калий окислился, къ нѣсколькимъ каплямъ  
раствора прибавляютъ, въ пробиркѣ, немного хлорнаго же-  
лѣза, причѣмъ должно получиться бурое окрашивание, но  
не осадокъ берлинской лазури. Если же выдѣлится синий  
осадокъ, то мало по малу приливаютъ еще немного бром-  
ной воды до полного окисленія соли закиси желѣза. Из-  
бытка брома, обуславливающаго образованіе зеленаго  
осадка, слѣдуетъ избѣгать. Предупреждаютъ это приба-  
вленіемъ нѣсколькихъ капель разбавленнаго раствора ѣд-  
каго кали.

По окончаніи окисленія быстро нагрѣваютъ въ фарфо-  
ровой чашкѣ до кипѣнія и выпариваютъ до кристаллизаціи.  
Выдѣлившіеся послѣ охлажденія кристаллы отфильтровы-  
ваютъ, промываютъ небольшимъ количествомъ холодной  
воды, отжимаютъ между пропускною бумагою и высуши-  
ваютъ. Сгущая маточный растворъ получаютъ кристалли-  
ческую смѣсь желѣзистосинеродистаго калия и бромистаго  
калія, отдѣленіе которыхъ представляетъ затрудненія. Цѣль  
достигается быстрѣе, если къ охладившемуся маточному рас-  
твору прибавляется треть его объема 95 процентнаго спирта,  
которымъ осаждается соединеніе окиси желѣза, тогда какъ  
бромистый калий остается въ растворѣ. Послѣ фильтрованія  
осадокъ перекристаллизовываютъ изъ горячей воды.

Изъ 50 гр. желѣзистосинеродистаго калия получаютъ  
около 30 гр. желѣзносинеродистаго калия.

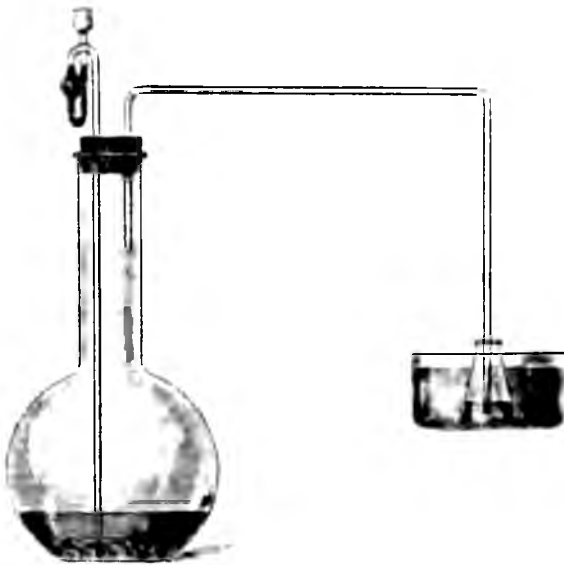
Свойства. Желѣзистосинеродистый калий кристалли-  
зуется въ ромбическихъ призмахъ темнокраснаго цвѣта. Раз-  
бавленный водный растворъ его отличается свѣтлымъ, желто-

ватозеленымъ цвѣтомъ. Въ 100 частяхъ воды растворяются 40,8 частей соли при 15° и 77,5 частей при 100°.

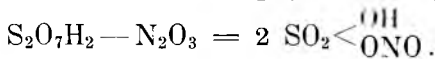
20. Нитрозиль-сѣрная кислота,  $\text{SO}_2 < \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{ONO} \end{matrix}$   
(Камерныя кристаллы).

Это интересное соединеніе, появляющееся какъ промежуточный продуктъ при получении сѣрной кислоты по ка-

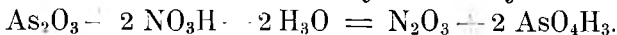
Рис. 7.



мерному способу, можетъ быть приготовлено дѣйствіемъ азотистаго ангидрида на пиросѣрную кислоту:



Полученіе. Азотистый ангидридъ получаютъ дѣйствіемъ азотной кислоты на мышьяковистую кислоту:



Въ колбу въ 300 к. см. помѣщаютъ 66 гр. мышьяковистой кислоты кусками величиною въ горошину. Черезъ пробку.

закрывающую колбу (рис. 7), проходят предохранительная и газоотводная трубки. Для получения возможно равномерной струи азотистаго ангидрида, сначала приливают (через предохранительную трубку) только немного азотной кислоты, удѣльнаго вѣса 1,3—1,35 и подогревают слабо. Мало по малу, по мѣрѣ того, какъ уменьшается токъ газа, приливаютъ еще кислоты. Чтобы не перегонялась и сама азотная кислота, избѣгаютъ слишкомъ сильнаго нагрѣванія.

50 гр. дымящейся сѣрной кислоты, 45-ти 0/0, помѣщаютъ въ небольшую колбу Эрленмейера, которую, для охлаждения, ставятъ въ чашку съ холодной водою, такъ какъ при реакціи выдѣляется много тепла. Въ эту колбу съ сѣрною кислотою и пропускаютъ азотистый ангидридъ.

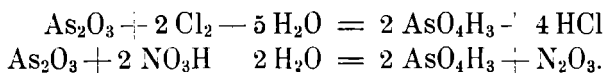
Реакцію считаютъ законченною, когда вѣсъ колбы Эрленмейера съ дымящеюся сѣрною кислотою увеличится на 20,32 гр. Во время реакціи содержимое колбы застываетъ, болѣе или менѣе, въ кристаллическую кашицу. Для отдѣленія полученныхъ кристалловъ эту кашицу помѣщаютъ на пористую глиняную тарелку (или глиняные осколки), которую помѣщаютъ въ эксиккаторъ съ крѣпкой сѣрною кислотою.

Мышьякову кислоту, получаемую, какъ побочный продуктъ можно затѣмъ переработать, какъ описано ниже (№ 21).

Свойства. Нитрозиль-сѣрная кислота образуетъ бѣлую, листоватую, перисто- или зернисто-кристаллическую массу, а иногда и ромбические столбки. Она плавится, разлагаясь, при 73°. Въ крѣпкой сѣрной кислотѣ она растворяется безъ разложения, тогда какъ вода разлагаетъ ее на сѣрную и азотистую кислоты:

## 21. Мышьяковая кислота, $AsO_4H_3$ .

Мышьяковая кислота легко получается окислениемъ мышьяковистой кислоты при посредствѣ хлора, брома или азотной кислоты.

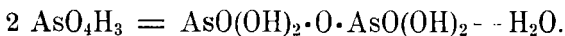


Для полученія ея пользуются остаткомъ, получаемымъ при приготовленіи нитрозиль-сѣрной кислоты.

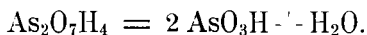
Содержимое колбы, въ которой получался азотистый ангидридъ, переливаютъ въ фарфоровую чашку и выпариваютъ на водяной банѣ. Если въ растворѣ окажется еще мышьяковистой кислоты, то сперва фильтруютъ или же окисляютъ, прибавивъ еще азотной кислоты и нагрѣвая. При избыткѣ азотной кислоты полное удаленіе ея изъ сгущенной, сиропообразной массы очень трудно. Цѣли достигаютъ лучше, разбавляя водою и снова выпаривая.

По удаленіи всей азотной кислоты, полученной густой массѣ даютъ кристаллизоваться въ эксиккаторѣ съ сѣрной кислотой. Обыкновенно кристаллизацію приходится вызывать искусственно, вынимая для этого нѣсколько капель, которыя выпариваютъ въ часовомъ стеклышкѣ на водяной банѣ до суха. Сухой остатокъ бросаютъ затѣмъ въ растворъ, въ которомъ такимъ образомъ и вызывается кристаллизація.

Свойства. Мышьяковая кислота кристаллизуется въ прозрачныхъ призмахъ ромбической системы, которыя содержатъ кристаллизаціонную воду и расплываются на воздухѣ. При 100° они теряютъ кристаллизаціонную воду, оставляя кристаллическій порошокъ безводной ортомышьяковой кислоты. При 140–180° теряется еще вода и получаются твердые, блестяще кристаллы пиромышьяковой кислоты  $As_2O_7H_4$ :



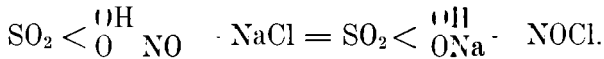
При 200° пироокислота вдругъ выдѣляетъ паръ, теряя еще воду, и превращается въ метамышьяковую кислоту,  $As_3OH$ , представляющую массу съ перламутровымъ блескомъ:



Мышьяковая кислота имѣетъ кислый, металлическій вкусъ; будучи сильнымъ ядомъ она однакожь не дѣйствуетъ такъ энергично какъ мышьяковистая кислота.

## 22. Хлористый нитрозиль, NOCl.

При дѣйствіи хлористаго натрія на нитрозиль-сѣрную кислоту образуется кислая сѣрнатриевая соль и хлористый нитрозиль:



Хлористый нитрозиль разсматривается какъ производное азотистой кислоты, въ которой гидроксильная группа замѣщена хлоромъ.

Полученіе. Въ колбѣ въ 500 к. см. смѣшиваютъ 127 гр. нитрозиль-сѣрной кислоты съ 58,5 гр. высушеннаго хлористаго натрія \*) и нагрѣваютъ сперва на водяной банѣ, вставивъ пробку съ газоотводной, изогнутой подъ прямымъ угломъ, трубкою (рис. 8).

Въ колбѣ появляются вскорѣ желтые пары, которые отводятъ по газоотводной трубкѣ до дна запаянной въ нижнемъ концѣ толстостѣнной стеклянной трубкѣ, предварительно тарированной. Для сжиженія газа эту трубку вставляютъ въ широкій цилиндръ съ охладительной смѣсью. Длина трубки около 25 к. см., а діаметръ 15—20 мм. Въ верхнемъ концѣ она сѣужена такимъ образомъ, какъ это описано было при сѣрнистой кислотѣ (стр. 21), при которой и указанъ составъ охладительной смѣси.

Къ концу реакціи колбу погружаютъ въ воду бани, температуру которой затѣмъ повышаютъ до 110°, прибавляя поваренной соли.

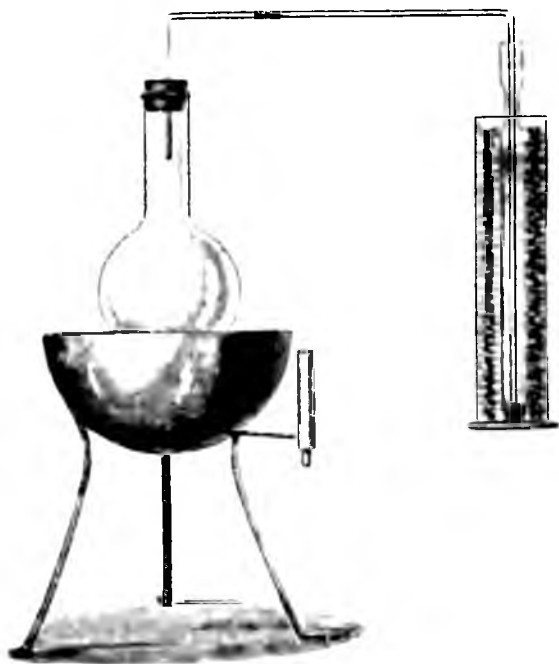
Когда наконецъ реакція вполне закончится, вынимаютъ газоотводную трубку и запаиваютъ трубку, служившую приѣмникомъ, въ сѣуженной части, но оставляя ее притомъ въ охладительной смѣси. Затѣмъ, для опредѣленія выхода, трубку взвѣшиваютъ съ отпаянною верхнею частью.

---

\*) Для обезвоживанія хлористый натрій нагрѣваютъ въ большомъ фарфоровомъ тиглѣ, закрытомъ крышкою, до тѣхъ поръ, пока не прекратится совершенно трескъ, обусловливаемый выдѣленіемъ гигроскопической воды изъ соли.

Свойства. Хлористый нитрозиль—желтаго цвѣта газъ, который сжижается при низкой температурѣ въ желтокрасную жидкость, точка кипѣнія которой— $8^{\circ}$ . Водю онъ разлагается на соляную и азотистую кислоты.

Рис. 8.



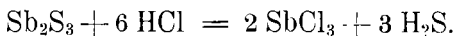
### 23. Треххлористая сурьма, $SbCl_3$ .

(Сурьяное масло).

Встрѣчающаяся въ природѣ трехсѣрнистая сурьма, сурьяной блескъ, разлагается соляной кислотю на треххлористую сурьму и сѣрнистый водородъ. При недостаткѣ кислоты снова образуется трехсѣрнистая сурьма, такъ какъ



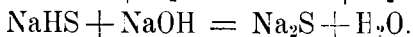
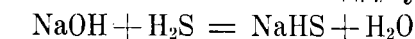
сѣрнистый водородъ дѣйствуетъ на образующуюся хлористую сурьму. Поэтому сурьмяной блескъ разлагаютъ избыткомъ соляной кислоты:



Полученіе. Въ зависимости отъ необходимости собирать или выпускать сѣрнистый водородъ, являющійся побочнымъ продуктомъ реакціи, сѣрнистую сурьму разлагаютъ или въ колбѣ или въ фарфоровой чашкѣ. Предпочитаютъ разложеніе въ колбѣ, такъ какъ при этомъ легко устраняется непріятность порчи воздуха. Сѣрнистоводородный газъ поглощаютъ растворомъ вычисленнаго количества ѣдкаго натра, получая, какъ побочный продуктъ, сѣрнистый натрій.

Примѣняютъ колбу, по крайней мѣрѣ, въ 500 к. см., въ которую помѣщаютъ 50 гр. трехсѣрнистой сурьмы и 250 к. см. крѣпкой соляной кислоты и которую закрываютъ пробкою со вставленной въ нее прямою трубкою, служащею предохранительною, и съ газоотводною трубкою. Послѣднюю соединяютъ съ промывною стеклянкою (Дрекслея), въ которую вливаютъ немного воды для поглощенія хлористаго водорода.

Растворъ ѣдкаго натра дѣлятъ на двѣ части, изъ которыхъ одну насыщаютъ выдѣляющимся сѣрнистымъ водородомъ, приливая къ ней послѣ этого другую половину.



Примѣняютъ 35 гр. ѣдкаго натра, раствореннаго въ 500 к. см. воды.

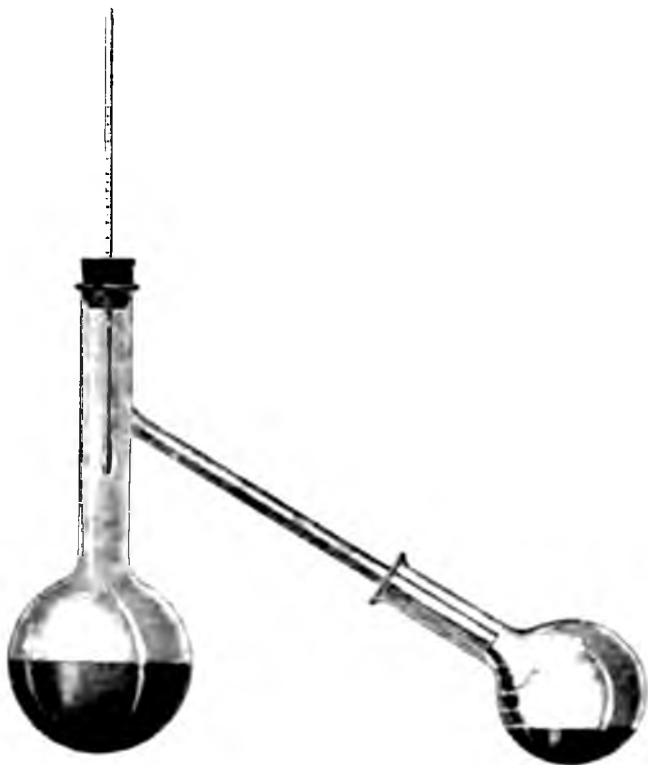
Когда вся сѣрнистая сурьма растворится, что ускоряютъ подогреваніемъ, тогда растворъ фильтруютъ черезъ стеклянную вату или азбестъ и выпариваютъ фильтратъ въ фарфоровой чашкѣ на водяной банѣ. Если при выпариваніи выдѣлится бѣлый кристаллическій осадокъ хлористаго свинца, что объясняется примѣсью свинца въ сурьмяномъ блескѣ, то фильтруютъ снова, чтобы необходимая затѣмъ перегонка не сопровождалась толчками.

Не желая собирать сѣрнистый водородъ, сурьмяной

блескъ растворяють въ фарфоровой чашкѣ подь хорошей тягою и обрабатываютъ затѣмъ растворъ какъ выше описано.

Для получения хлористой сурьмы въ чистомъ видѣ растворъ, окрашенный примѣсью хлорнаго желѣза, подвергаютъ дробной перегонкѣ въ колбѣ Вюрца со вставленнымъ термометромъ (рис. 9).

Рис. 9.



Вначалѣ отгоняется соляная кислота, затѣмъ температура поднимается до  $215^{\circ}$  и начинаетъ перегоняться хлористая сурьма, сперва окрашенная хлорнымъ желѣзомъ въ желтый цвѣтъ, а затѣмъ и безцвѣтная. Желтаго цвѣта

отгонъ собирають отдѣльно и подставляютъ другой приемникъ для собиранія безцвѣтной хлористой сурьмы.

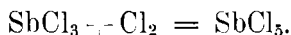
Для непосредственнаго полученія отгона, не содержащаго желѣза, къ раствору въ колбѣ Вюрца присыпають измельченную въ порошокъ сурьму, которая, въ присутствіи соляной кислоты, возстановляетъ хлорное желѣзо въ хлористое, отличающееся тѣмъ, что не перегоняется.

Свойства. Треххлористая сурьма представляетъ бѣлую кристаллическую массу, которая плавится при  $73,2^\circ$  и кипитъ при  $223^\circ$  (или при  $103^\circ$  подѣ давлениемъ въ 14 мм.). Дѣйствуетъ она сильно разѣдающе; на воздухѣ она жадно поглощаетъ воду, превращаясь въ массу, подобную коровьему маслу и называемую сурьмянымъ масломъ. Избыткомъ воды она разлагается, образуя хлорокись, такъ называемый альгаротовъ порошокъ, который состоитъ изъ хлорокиси съ мѣняющимися количествами окиси сурьмы. Въ холодномъ спиртѣ хлористая сурьма растворяется безъ разложенія.

Для полученія альгаротова порошка хлористую сурьму осаждаютъ большимъ избыткомъ воды, осадокъ промываютъ неоднократно водою, перемищаютъ наконецъ на фильтръ, отсасываютъ и высуниваютъ. Для обратнаго полученія металлической сурьмы альгаротовъ порошокъ возстановляютъ, сплавляя его въ фарфоровомъ тиглѣ съ двойнымъ количествомъ синеродистаго калия. Растворяя полученный сплавъ, по охлажденіи въ водѣ, получаютъ королекъ сурьмы.

#### 24. Пятихлористая сурьма, $SbCl_5$ .

Это соединеніе сурьмы съ хлоромъ образуется при пропускании хлора въ расплавленную треххлористую сурьму, тотчасъ же поглощающую галондъ:



Полученіе. Для выдѣленія хлора изъ 90—100 к. см. крѣпкой соляной кислоты, удѣльнаго вѣса 1,17, дѣйствіемъ 15 гр. марганцовокалиевой соли примѣняютъ

приборъ, описанный при получении треххлористаго фосфора (стр. 45), но нѣсколько меньшихъ размѣровъ. Реакція идетъ по уравненію:



Въ 50 гр. треххлористой сурьмы, предварительно расплавленной въ колбочкѣ подогрѣваемъ, пропускаютъ струю хлора, промываемаго сперва въ стеклянкѣ Дрекселя съ водою, а затѣмъ въ другой стеклянкѣ сѣрною кислотою, до тѣхъ поръ, пока еще происходитъ поглощеніе.

Свойства. Пятихлористая сурьма представляетъ безцвѣтную или желтоватую жидкость (цвѣтъ обуславливается хлоромъ). При перегонкѣ она разлагается на хлоръ и треххлористую сурьму. На воздухѣ она жадно притягиваетъ влажность, превращаясь въ затвердѣвающій гидратъ состава:  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$  или  $\text{SbCl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

## 25. Хлористый сульфуриль, $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ .

По наблюдениямъ Шульца камфора поглощаетъ сѣрнистый газъ въ значительномъ количествѣ. Если черезъ полученную при этомъ жидкость пропускать хлоръ, то этотъ галондъ соединяется съ сѣрнистою кислотою, между тѣмъ какъ камфора не претерпѣваетъ никакого измѣненія. Пропуская попеременно хлоръ и сѣрнистый газъ, этимъ путемъ можно получать хлористый сульфуриль въ любомъ количествѣ. Если уже имѣется нѣкоторое количество готоваго хлористаго сульфурила, то получение его значительно облегчается.

Полученіе. Въ колбу въ 300 к. см. помѣщаютъ 5 гр. грубо измельченной камфоры и 20 гр. хлористаго сульфурила \*) и вставляютъ въ нее пробку съ двумя откры-

\*) Если не имѣется готоваго хлористаго сульфурила, то сперва пропускаютъ сѣрнистый газъ, а затѣмъ, когда уже образовался растворъ, и хлоръ. Съ этого момента реакція продолжается равномѣрно.

тыми съ обоихъ концовъ стеклянными трубками (рис. 10), одна изъ которыхъ доходитъ до дна колбы (до камфоры) и раздваивается въ верхней части вилообразно, тогда какъ другая короткая трубка служитъ только для уравновѣшанія давленія. Для охлажденія до 0° колбу ставятъ въ сосудъ съ водою и льдомъ (или снѣгомъ). Черезъ указанныя два развѣтвленія трубки вводятъ сѣрнистый газъ и хлоръ,

Рис. 10.



предварительно пропуская оба газа черезъ крѣпкую сѣрную кислоту въ стеклянкахъ Дрекселя. Сѣрнистый газъ получаютъ по одному изъ раньше описанныхъ способовъ (стр. 20) или выпускаютъ его изъ желѣзнаго цилиндра съ сжиженною сѣрною кислотою, имѣющей въ такомъ видѣ въ продажѣ. Хлоръ выдѣляютъ изъ соляной кислоты при посредствѣ марганцово-каліевой соли, пользуясь для этого приборомъ, описаннымъ на стр. 45.

Для полученія приблизительно 100 гр. хлористаго сульфурила примѣняютъ 310—315 к. см. соляной кислоты удѣльнаго вѣса 1,17 и 50 гр. марганцовокаліевой соли.

Образовавшійся хлорангидридъ отгоняютъ затѣмъ непосредственно изъ колбы, въ которой онъ получился, нагревая на водяной банѣ.

Свойства. Хлористый сульфуриль—безцвѣтная, на воздухъ слабо дымящаяся жидкость удѣльнаго вѣса 1,659 при 20°. Температура кипѣнія ея 70°.

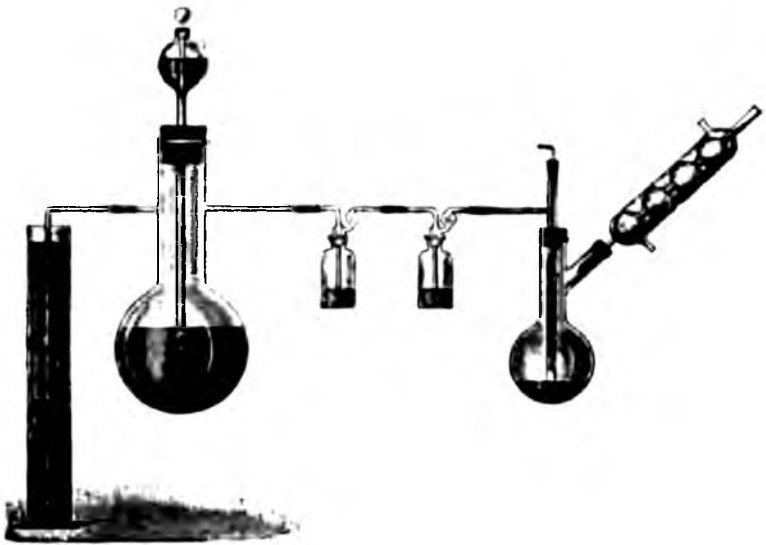
## 26. Треххлористый фосфоръ, $\text{PCl}_3$ .

Это соединеніе можетъ быть получено непосредственнымъ сжиганіемъ желтаго фосфора въ ретортѣ въ струѣ

хлора. Но неудобство такого способа состоитъ въ томъ, что подъ конецъ реторта почти всегда трескается и фосфоръ воспламеняется. Грэбе же выработалъ способъ, по которому значительное количество желтаго или краснаго фосфора легко превращается въ треххлористый фосфоръ, если только уже имѣется нѣкоторое количество этого послѣдняго въ готовомъ видѣ \*).

Требуемый для реакци хлоръ получается по Грэбе дѣйствіемъ соляной кислоты на хлорноватонатріевую соль.

Рис. 11.

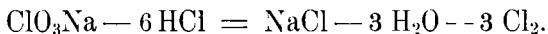


Полученіе. Растворяютъ 95 гр. хлорноватонатріевой соли въ 190 к. см. воды и фильтруютъ, если растворъ непрозраченъ. Растворъ, 1 к. см. котораго даетъ 1 гр. хлора, помѣщаютъ въ шарообразное расширение воронки Булка (рис. 11), нижній конецъ которой вытянуть и изогнуть вверхъ, чѣмъ предупреждается вытекание раствора хлорно-

\*) Если же нѣтъ готоваго треххлористаго фосфора, то онъ долженъ быть приготоуленъ по прежнему способу.

ватонатріевої соли. При посредствѣ приспособленной пробки воронку Булка вставляютъ въ колбу, приблизительно въ 1500 к. см., въ которой нагрѣваютъ 1000 к. см. соляной кислоты удѣльнаго вѣса 1,12 до 100°. Отъ этой колбы отходятъ двѣ трубки: одна изъ нихъ соединяется съ изогнутой подъ прямымъ угломъ трубкою, опущенною въ цилиндръ съ водою, и является такимъ образомъ предохранительною, тогда какъ другая трубка сообщается сперва со стеклянкою Дрекслея, содержащей немного воды, а затѣмъ съ такою же стеклянкою съ крѣпкой сѣрной кислотой, которой берется немного, чтобы проходящему газу не пришлось преодолѣвать давление слишкомъ высокаго столба жидкости.

Воронку Булка съ растворомъ хлорноватонатріевої соли вставляютъ только послѣ того, какъ соляная кислота окажется нагрѣтою до 100°. Поддерживая кислоту при этой температурѣ, выпускаютъ изъ воронки хлорноватокислый растворъ болѣе или менѣе быстро и регулируютъ такимъ образомъ очень точно струю хлора \*), такъ какъ каждая капля раствора, попадая въ кислоту тотчасъ же разлагается.



Когда весь растворъ хлорноватонатріевої соли будетъ выпущенъ, соляную кислоту нагрѣваютъ непродолжительно нѣсколько сильнѣе, чтобы вытѣснить весь хлоръ.

Стеклянку Дрекслея (съ сѣрной кислотой) соединяютъ съ Т-образной трубкою, внутренняго диаметра въ 9—10 мм. болѣе длинный конецъ которой вставляется при помощи пробки въ колбу, въ 250 к. см., снабженную еще широкой, отходящей подъ угломъ въ 45°, боковой трубкою съ приспособленнымъ къ ней шаровымъ холодильникомъ. Черезъ

---

\*) При такомъ способѣ получения хлора необходимо слѣдить за тѣмъ, чтобы соляная кислота имѣлась всегда въ избыткѣ, потому что тогда и при температурѣ въ 100° образуется только незначительное количество окисловъ хлора, которые при дѣйствіи дневнаго свѣта тотчасъ же распадаются. При недостаткѣ же соляной кислоты количество этихъ окисловъ увеличивается, что можетъ сопровождаться взрывомъ и раздробленіемъ колбы. Если же придерживаться указанныхъ условій, то реакція происходитъ совершенно безопасно.

другой короткій конецъ вставляется посредствомъ пробки стеклянная палочка, толщиною въ 5—6 мм., длина которой должна быть такою, чтобы опусканиемъ ея можно было устранять засореніе трубки пятихлористымъ фосфоромъ, появляющимся при избыткѣ хлора. Всѣ части прибора должны быть тщательно высушенными.

Помѣстивъ въ колбу 50 гр. хорошо высушеннаго краснаго фосфора и 75 гр. треххлористаго фосфора начинаютъ пропускать довольно быструю струю хлора (которая должна быть нѣсколько медленнѣе, если вмѣсто краснаго фосфора примѣняется желтый). Вначалѣ появляется нѣкоторое количество пятихлористаго фосфора, которое однакожь при дальнѣйшемъ ходѣ реакціи опять исчезаетъ. При реакціи выдѣляется столько тепла, что нагрѣванія не требуется; чтобы предупредить потерю вещества въ случаѣ растрескиванія колбы, подъ нее ставятъ чашку или большой стаканъ.

По этому способу въ 1½—2 часа можно съ удобствомъ превратить 50 гр. фосфора въ треххлористый фосфоръ. Полученный продуктъ реакціи непосредственно перегоняютъ изъ колбы на водяной банѣ, замѣнивъ только обратный холодильникъ обыкновеннымъ, приспособленнымъ для сгущенія перегоняющихся паровъ, и вставивъ термометръ.

Свойства. Треххлористый фосфоръ—безцвѣтная, легко подвижная жидкость удѣльнаго вѣса 1,5971 при 10°. На воздухѣ она образуетъ бѣлые пары и разъѣдаетъ глаза до слезъ. Точка кипѣнія ея 73,8° при давленіи въ 760 мм.. Она смѣшивается во всѣхъ отношеніяхъ съ сѣрнистымъ углеродомъ, бензоломъ, хлороформомъ и эфиромъ, но разлагается водою и спиртомъ.

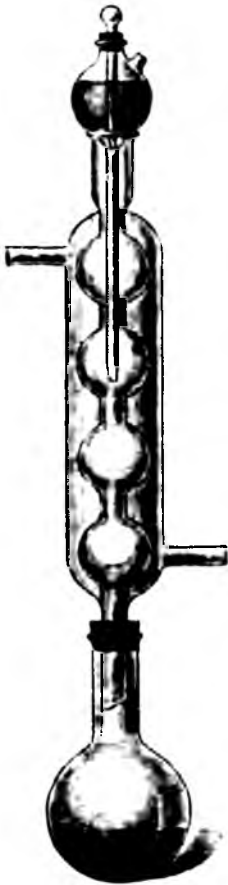
## 27. Хлорокись фосфора. $\text{POCl}_3$ .

Окисляя треххлористый фосфоръ калиевой или натривой солью хлорноватой кислоты, получаютъ хлорокись фосфора. Но эта реакція, открытая Дервеномъ (Derwin въ 1883 г.)

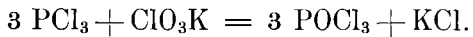


представляетъ неудобство, состоящее въ томъ, что при каждомъ присыпани хлорноватокислой соли къ треххлористому фосфору изъ реторты выдѣляются пары этого соединения. Кромѣ того реакция идетъ такъ энергично, что со-

Рис. 12.



провождается даже небольшими взрывами и появленіемъ пламени. Ульманъ улучшилъ способъ тѣмъ, что сталъ приливать треххлористый фосфоръ медленно, по каплямъ, къ хлорноватокалиевой соли, къ которой было прибавлено небольшое количество уже готовой хлорокси:



Полученіе. Въ колбу, соединяемую съ обратнымъ шаровымъ холодильникомъ (рис. 12) въ 100—150 к. см., помѣщаютъ 16 гр. измельченной въ порошокъ и хорошо высушенной хлорноватокалиевой соли и 20 гр. хлорокиси фосфора. Какъ колба, такъ и холодильникъ должны быть совершенно сухими. Въ холодильникъ вставляютъ воронку, содержащую 50 гр. треххлористаго фосфора, который выпускаютъ медленно, по каплямъ, черезъ холодильникъ въ колбу. Уже первая капли вызываютъ энергичную реакцию, слабо окрашенное содержимое колбы сильно закипаетъ и обезцвѣчивается.

Подъ конецъ треххлористый фосфоръ приливаютъ нѣсколько быстрее, а по окончаніи реакціи образовавшуюся хлорокись отгоняютъ на масляной банѣ, нагреваемой до 150°. Выходъ почти теоретическій.

Свойства. Хлорокись фосфора—безцвѣтная, сильно преломляющая свѣтъ жидкость, которая дымитъ на воздухѣ

и очень напоминает треххлористый фосфоръ. Кипитъ же она значительно выше послѣдняго, а именно при  $107,2^{\circ}$ . Въ охлаждающей смѣси она застываетъ, но уже снова плавится нѣсколько ниже  $0^{\circ}$ . Удѣльный вѣсъ ея 1,712.

## 28. Пятихлористый фосфоръ, $\text{PCl}_5$ .

При обработкѣ хлоромъ треххлористый фосфоръ непосредственно присоединяетъ два атома хлора и превращается въ пятихлористый фосфоръ. Если струя хлора пропускается черезъ треххлористый фосфоръ, то проводящая хлоръ трубка скоро засоряется и послѣднія части треххлористаго фосфора, пропитывающія образовавшійся пятихлористый фосфоръ, легко ускользаютъ отъ дальнѣйшей реакции. Цѣлесообразнѣе поэтому выпускать треххлористый фосфоръ по каплямъ въ объемистый, наполненный хлоромъ сосудъ, въ которомъ, при большомъ избыткѣ хлора, каждая выпадающая капля тотчасъ же превращается цѣликомъ въ пятихлористое соединеніе. Такъ какъ при реакціи выдѣляется теплота, то выбираютъ достаточно объемистый сосудъ или охлаждають водою.

Полученіе. Для выдѣленія хлора примѣняютъ приборъ, описанный при треххлористомъ фосфорѣ, но берутъ для 300 к. см. соляной кислоты удѣльнаго вѣса 1,12 колбу въ 400—500 к. см., а 30 гр. хлорноватонатріевой соли растворяютъ въ 60 к. см. воды.

Превращеніе треххлористаго фосфора въ пятихлористый производятъ въ цилиндрѣ, высотой въ 30—35 см. и шириною въ 60—65 мм., въ который вставляютъ пробку съ тремя отверстіями (рис. 13).

Въ одно изъ этихъ отверстій вставляется изогнутая, доходящая до дна трубка, на нижній конецъ которой прикрѣпляется часовое стеклышко, просверленное въ центрѣ. Черезъ эту трубку вводится хлоръ, причемъ на стеклышко должны падать капли образующагося треххлористаго фосфора, который такимъ образомъ представляетъ хлору очень большую поверхность.

Въ центральное отверстіе пробки вставляется трубка, въ расширяющуюся верхнюю часть которой прикрѣпляется, при посредствѣ пробки, воронка Булка, вмѣщающая 50 гр. треххлористаго фосфора. Въ третье отверстіе вставляютъ открытую, прямую или изогнутую подъ прямымъ угломъ трубку для выравниванія давленія. Опрокидывая надъ этой трубкою колбочку, можно узнавать (по цвѣту) выдѣляется ли черезъ нее хлоръ. Если бы эта трубка засорилась, то ее просто вынимають.

Рис. 13.



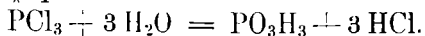
До начала опыта всѣ части тщательно высушиваютъ. Хлоръ пропускають черезъ двѣ стеклянки Дрекеля, одну съ водою, а другую съ крѣпкой сѣрной кислотою. Когда весь цилиндръ наполнится хлоромъ, начинаютъ приливать по каплямъ треххлористый фосфоръ, регулируя притокъ его такимъ образомъ, чтобы хлоръ имѣлся всегда въ избыткѣ, такъ какъ только при этомъ условіи получается совершенно сухой препаратъ.

Выпустивъ изъ воронки весь треххлористый фосфоръ, продолжаютъ еще нѣкоторое время пропускать хлоръ, затѣмъ закрываютъ всѣ отверстія и оставляють приборъ въ покоѣ. Полученный пятихлористый фосфоръ пересыпають въ совершенно сухую, тарированную стеклянку, пробку которой смазываютъ вазелиномъ.

Свойства. Пятихлористый фосфоръ представляетъ бѣлую, кристаллическую массу или ромбические кристаллы, которые при  $100^{\circ}$  возгоняются, не плавясь. На воздухѣ это соединеніе жадно поглощаетъ воду, разлагаясь на хлорокислѣ фосфора и соляную кислоту. При  $160-165^{\circ}$  оно кипитъ, частью разлагаясь; при  $300^{\circ}$  разложеніе полное.

29. Фосфористая кислота.  $\text{PO}_3\text{H}_3$ .

Для получения фосфористой кислоты разлагают треххлористый фосфор водою:



Получение. Въ стаканъ, приблизительно въ 500 к. см., наливаютъ 200 к. см. дистиллированной воды и приливаютъ мало по малу, при постоянномъ помѣшиванн, 31 к. см. (— 50 гр.) треххлористаго фосфора, каждый разъ дожидая, чтобы прилитая часть вполне растворилась. Для предупреждения слишкомъ сильнаго разогрѣванн, сопровождаемаго реакцею, стаканъ ставятъ въ чашку съ холодной водою. Когда весь треххлористый фосфоръ растворится, содержимое стакана переливаютъ въ фарфоровую чашку и нагреваютъ на водяной банѣ для удаленн образовавшейся соляной кислоты.

Для полнаго удаленн соляной кислоты приходится выпаривать до густоты сиропа, разбавлять водою, снова выпаривать и повторять это еще разъ.

Свойства. Фосфористая кислота—бесцвѣтная, волокнисто-кристаллическая масса, точка плавленн которой  $70,1^\circ$ . На воздухѣ она притягиваетъ воду и расплывается.

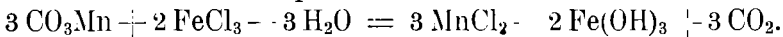
Изъ 50 гр. треххлористаго фосфора получаютъ 30 гр. фосфористой кислоты. Это количество растворяютъ въ 300 к. см. дистиллированной воды для получения 10-процентнаго раствора, примѣняемаго въ аналитической химн.

30. Сѣрноокислая закись марганца,  $\text{SO}_4\text{Mn}\cdot 5—7 \text{H}_2\text{O}$ .

При полученн хлорноватокалевой соли (стр. 24), побочнымъ продуктомъ является растворъ хлористаго марганца, который можно очистить и превратить въ сѣрноокислую закись марганца.

Получение. Растворъ, слитый съ нерастворяющихся частей пиролюзита, выпариваютъ въ объемистой фарфоровой чашкѣ на голомъ огнѣ до удаленн избытка соляной кис-

лоты и находящагося въ растворѣ хлора. Затѣмъ разбавляютъ водою и осаждаютъ изъ слабо-кислаго раствора тяжелые металлы сѣрнистымъ водородомъ. По насыщении этимъ газомъ, фильтруютъ и нагреваютъ фильтраторъ до кипѣнія, чтобы удалить растворенный сѣрнистый водородъ. Приблизительно одну десятую часть раствора (по объему) отливаютъ и осаждаютъ ее растворомъ угленатріевои соли. Полученный осадокъ слегка промываютъ и перемѣщаютъ въ главную часть раствора, въ колбу. Затѣмъ нагреваютъ продолжительно на водяной банѣ, чтобы дѣйствіемъ прибавленной углекислой закиси марганца осадить желѣзо и алюминій въ видѣ гидратовъ оксидовъ:



Во время нагреванія колбу неоднократно взбалтываютъ. Чтобы убѣдиться въ полномъ осажденіи, нѣсколько к. см. жидкости отцѣживаютъ въ пробирку и приливаютъ растворъ желѣзистосинеродистаго калия. Если при этомъ получится синій осадокъ, указывающій на присутствіе желѣза, то продолжаютъ нагревать или приливаютъ еще раствора соды. Когда въ растворѣ не окажется больше желѣза, фильтруютъ, а къ прозрачному фильтрату, нагрѣтому до кипѣнія, приливаютъ растворъ углеаммоніевои соли до тѣхъ поръ, пока еще появляется осадокъ.

По осажденіи продолжаютъ нагревать на водяной банѣ еще нѣкоторое время, такъ какъ при этомъ осадокъ углекислой закиси марганца становится кристаллическимъ и въ такомъ видѣ лучше промывается и фильтруется.

Прозрачный маточный растворъ сливаютъ, а отстоявшуюся углекислую соль промываютъ горячей водою, принимая декантацию до тѣхъ поръ, пока въ растворѣ не окажется больше хлора. Убѣдившись въ этомъ, осадокъ растворяютъ въ возможно маломъ количествѣ разбавленной сѣрної кислоты и, въ случаѣ надобности, нѣсколько выпариваютъ до начинающейся кристаллизаціи. Если при раствореніи получится остатокъ (сѣрнокальцевая соль), то сперва фильтруютъ. Образовавшіеся кристаллы собираютъ

на фильтрѣ, промываютъ небольшимъ количествомъ холодной воды и отжимаютъ между пропускной бумагой.

Свойства. Сѣрнокислая закись марганца образуетъ большіе, прозрачныя кристаллы розоваго цвѣта, которые, смотря по температурѣ, при которой они выдѣляются, содержатъ различное количество кристаллизационной воды и кристаллическая форма которыхъ также различна.

Кристаллы, полученные при температурѣ ниже  $6^{\circ}$  содержатъ 7 молекулъ  $\text{H}_2\text{O}$  и принадлежатъ къ моноклиноэдрической системѣ, между  $7^{\circ}$  и  $20^{\circ}$  кристаллизуется соль съ  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  въ триклинноэдрическихъ кристаллахъ, а между  $20^{\circ}$  и  $30^{\circ}$  получаютъ блѣдно-розовыя, прозрачныя, моноклиноэдрическіе столбики съ  $4\text{H}_2\text{O}$ , удѣльный вѣсъ которыхъ 2,201.

При нагреваніи получается безводная, бѣлая соль, вкусъ которой горьковато-металлическій.

### 31. Щавелевокислая закись марганца, $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Если для получения хлора изъ соляной кислоты дѣйствіемъ марганцовокалиевой соли примѣняется чистая кислота, то въ видѣ побочнаго продукта получается и очень чистый хлористый марганецъ, который можетъ служить отличнымъ исходнымъ матеріаломъ для получения щавелевокислой соли.

Растворъ выпариваютъ въ фарфоровой чашкѣ для удаленія избытка соляной кислоты, затѣмъ смываютъ водою въ объемистый стаканъ или колбу, нагреваютъ до кипѣнія, осаждаютъ растворомъ углеаммошовой соли и продолжаютъ нагревать на водяной банѣ, чтобы осадокъ могъ перейти въ кристаллическое состояніе. По отстаиваніи декантируютъ и промываютъ осадокъ водою до исчезновенія реакціи на хлоръ.

Полученную углекислую закись марганца суспендируютъ въ горячей водѣ и приливаютъ крѣпкаго раствора щавелевой кислоты до тѣхъ поръ, пока еще выдѣляется угольная кислота. Реакція раствора должна быть ясно кислая. Осаж-

даютъ изъ горячаго раствора, потому что только при этомъ условнн получается щавелевомарганцовая соль, содержащая двѣ молекулы кристаллизационной воды. Промываютъ декантацію до тѣхъ поръ, пока промывная вода показываетъ еще кислую реакцію, затѣмъ отсасываютъ при помощи насоса и высушиваютъ на воздухѣ между пропускной бумагою.

Свойства. Осажденная изъ горячихъ растворовъ, щавелевокислая закись марганца кристаллизуется въ безцвѣтныхъ октаэдрахъ съ двумя молекулами кристаллизационной воды, которая при нагрѣванн частью выдѣляется. При осажденн на холоду получается соль розоваго цвѣта съ тремя молекулами воды. Ввиду ея сравнительно большаго молекулярнаго вѣса и большаго постоянства на воздухѣ, щавелевокислая закись марганца, содержащая двѣ молекулы воды, можетъ быть примѣняема для установления титра растворовъ марганцовокалиевой соли. Для этой цѣли берутъ 0,4 до 0,8 гр. соли.

### 32. Чистое серебро. Ag.

Для получения чистаго серебра можно примѣнять:

А. Серебряный сплавъ, монету или дѣльное серебро.

В. Серебряные остатки, собранные въ лабораторн при разнообразныхъ реакціяхъ съ азотносеребряною солью.

#### А.

Изъ сплавовъ серебра наибаче встрѣчается сплавъ съ мѣдью, такъ называемое дѣльное серебро. Отдѣлять приходится поэтому большею частью отъ мѣди.

Отвѣшиваютъ любое количество дѣльнаго серебра, напримѣръ нѣсколько гривенниковъ или другую серебряную монету, которую растворяютъ при нагрѣванн въ колбѣ въ возможно меньшемъ количествѣ разбавленной азотной кислоты. Растворъ выпариваютъ въ маленькой фарфоровой чашкѣ до суха и нагрѣваютъ затѣмъ на голомъ огнѣ до начинающагося плавления массы, которая при этомъ стано-

вится черною, вследствие разложения азотомѣдной соли. По охлажденіи растворяютъ въ водѣ, фильтруютъ и разбавляютъ на столько, чтобы получающійся растворъ содержалъ около 2 процентовъ серебра.

Для отдѣленія серебра отъ мѣди къ раствору прибавляютъ избытокъ амміака и затѣмъ 40-процентный растворъ двусѣрнистой щелочи въ такомъ количествѣ, чтобы отлитая проба обезцвѣчивалась при нагреваніи въ пробиркѣ. При этомъ уже на холоду серебро начинаетъ выдѣляться въ видѣ мелкихъ кристаллическихъ листочковъ, а при нагреваніи до 60 - 70° выдѣленіе оказывается полнымъ.

Прозрачный растворъ сливаютъ, а серебро промываютъ теплою водою и нагреваютъ затѣмъ съ очень разбавленнымъ амміакомъ, который при этомъ не долженъ окрашиваться. Наконецъ снова промываютъ теплою водою и отсасываютъ на фарфоровой воронкѣ при помощи насоса. Затѣмъ высушиваютъ въ чашкѣ на водяной банѣ или между пропускной бумагою.

Этотъ, указанный Стасомъ, способъ основывается на томъ, что въ амміачномъ растворѣ соли серебра возста-навливаются сѣрнистою кислотою до металла, а соли окиси мѣди только до солей закиси мѣди.

## В.

Накопившееся осадки серебра кипятятъ въ фарфоровой чашкѣ съ соляной кислотою и небольшимъ количествомъ хлорноватокалиевой соли, чтобы по возможности все перевести въ хлористое серебро. Хлоромъ, выдѣляющимся при дѣйствіи соляной кислоты на хлорноватокалиевую соль, превращаются въ хлористое серебро какъ іодистое и бромистое серебро, такъ и другія нерастворимыя соли серебра. Жидкость съ осадка сливаютъ, промываютъ немного декантациею и прибавляютъ зерненный или порошкообразный цинкъ, которымъ хлористое серебро восстанавливается до металла. Прибавивъ затѣмъ очень мало разбавленной сѣрной или соляной кислоты, смѣсь оставляютъ на ночь въ покой. На слѣдующій день удаляютъ нерастворившееся еще кусочки



цинка механически и нагрѣваютъ, прибавляя снова кислоты, чтобы растворить имѣющийся еще цинкъ.

Полученное такимъ образомъ металлическое серебро сѣраго или черноватаго цвѣта тщательно промываютъ водою до тѣхъ поръ, пока промывная вода не дастъ болѣе осадка съ азотносеребряною солью. Затѣмъ растворяютъ въ разбавленной азотной кислотѣ, фильтруютъ, если растворъ непрозраченъ и осаждаютъ соляною кислотою чистое хлористое серебро, которое промываютъ основательно теплою водою.

Полученное чистое хлористое серебро можно возстановлять или сухимъ или мокрымъ путемъ.

1. Возстановленіе сухимъ путемъ. Въ ступкѣ растираютъ 1 часть хлористаго серебра съ  $1\frac{1}{2}$  частью хорошо высушенной угленатріевою солью и  $1\frac{1}{6}$  частью азотнатріевою солью. При малыхъ количествахъ смѣсь плавятъ на углѣ передъ паяльнымъ столомъ, а при большихъ количествахъ въ гессенскомъ тиглѣ въ печи Рёсслера, накаливая сперва тигель до красна и всыпая затѣмъ смѣсь небольшими порціями. Подъ конецъ накачиваютъ еще минутъ десять сильнѣе, чтобы возстановленное серебро сплавилось. По охлажденіи тигель разбиваютъ и получаютъ королекъ серебра, который очищаютъ, обрабатывая его водою и небольшимъ количествомъ разбавленной сѣрной кислоты.

2. Возстановленіе мокрымъ путемъ. Чистое хлористое серебро помѣщаютъ въ фарфоровую чашку и растворяютъ при нагрѣваніи въ растворѣ ѣдкаго натра. Прибавивъ нѣсколько кубическихкихъ сантиметровъ крѣпкаго раствора винограднаго сахара, нагрѣваютъ, кипятя до тѣхъ поръ, пока отцѣженная и тщательно промытая проба порошкообразнаго серебра не дастъ прозрачнаго раствора съ чистой азотной кислотою. Затѣмъ фильтруютъ или декантируютъ, серебро промываютъ основательно теплою водою, обрабатываютъ нѣсколько разъ крѣпкимъ амміакомъ, снова промываютъ водою и высушиваютъ въ чашкѣ на водяной банѣ. По этому способу получается очень мелкій порошокъ, такъ называемое молекулярное серебро.

Свойства. Серебро, возстановленное сухимъ путемъ,

имѣть металлическій блескъ и отличается бѣлымъ цвѣтомъ и кристалличностью (правильные октаэдры). При восстановленнн же хлористаго серебра мокрымъ путемъ получаютъ сѣрый, губчатый поронокъ, не имѣющій вида металла. Удѣльный вѣсъ серебра, смотря по тому литое ли оно, пресованное или осажденное, колеблется между 10,48 и 10,62. Точка плавления его  $954^{\circ}$ . Расплавленное серебро поглощаетъ изъ воздуха кислородъ, который оно при застываннн опять выдѣляетъ, разбрызгиваясь.

Предотвращается это разбрызгиванне плавленіемъ подъ слоемъ порошка угля и хлористаго натрія. При плавленнн серебро не окисляется.

### 33. Азотносеребряная соль, $O_3NAg$ .

*(Азотнокислое серебро).*

Чистое серебро, полученное по одному изъ выше описанныхъ способовъ, растворяютъ въ колбѣ, при нагрѣваннн, въ возможно меньшемъ количествѣ разбавленной азотной кислоты. Растворъ выпариваютъ на водяной банѣ до суха. Для полнаго удаленія азотной кислоты соль нагрѣваютъ на голомъ огнѣ до плавления.

Для приготовления 2,5 процентнаго раствора, т. е. реактива, обыкновенно примѣняемаго въ лабораторнн, чашку предварительно тарируютъ и по полученнн азотносеребряной соли снова взвѣшиваютъ, чтобы опредѣлить требуемое для растворенія количество воды.

Свойства. Изъ крѣпкаго воднаго раствора азотносеребряная соль кристаллизуется въ безводныхъ и безцвѣтныхъ ромбическихъ таблнчкахъ, удѣльнаго вѣса 4,355, которыя плавятся при  $224^{\circ}$  и не измѣняются свѣтомъ, если только не приходятъ въ соприкосновеніе съ органическими веществами. Соль—ядовита, вкусъ ея терпкій, металлическій; въ виду разѣдающаго дѣйствія ея она называется адскимъ камнемъ. Водный растворъ ея показываетъ нейтральную реакцію.

34. Хлороплатиновая кислота,  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ .

(Платинохлористоводородная кислота).

Чистую металлическую платину растворяют въ царской водкѣ \*), выпариваютъ растворъ до суха и, приливая нѣсколько разъ соляную кислоту, повторяютъ это до тѣхъ поръ, пока при охлажденнн не получится кристаллическая масса.

Если имѣется нечистый платиновый ломъ или платиновые остатки, то необходимо предварительное очищеніе платины. Платиновый ломъ растворяютъ сперва въ царской водкѣ и затѣмъ выпариваютъ. Растворивъ такимъ же образомъ платиновые остатки, въ случаѣ содержанія въ нихъ органическихъ веществъ, полученную массу сильно прокалываютъ въ чашкѣ или тиглѣ, а по охлажденнн размѣшиваютъ съ крѣпкой соляной кислотой (прибавивъ немного воды) и возстановляютъ цинкомъ. Послѣ механическаго удаленія избытка цинка и декантацин, выдѣленный нечистый металлъ кипятятъ неоднократно съ водою, прибавляя каждый разъ немного соляной кислоты. Затѣмъ растворяютъ въ царской водкѣ, выпариваютъ, растворяютъ въ небольшомъ количествѣ воды и осаждаютъ крѣпкимъ растворомъ хлористаго аммонія.

Хлористымъ аммоніемъ осаждаютъ и растворъ нечистой массы, полученной изъ платиноваго лома. Осажденную нашатырную платину промываютъ разбавленнымъ растворомъ хлористаго аммонія, высушиваютъ и прокаливаютъ въ фарфоровомъ тиглѣ. При этомъ получается губчатая платина, которую кипятятъ неоднократно съ соляной кислотой и растворяютъ наконецъ въ царской водкѣ. Растворъ выпариваютъ, прибавляя для полнаго удаленія азотной кислоты, какъ выше указано, время отъ времени, соляную кислоту.

Свойства. Хлороплатиновая кислота образуетъ красно-бурые, сильно расплывающіеся кристаллы, изъ которыхъ,

\*) Царскою водкою называютъ смѣсь 3 частей крѣпкой соляной кислоты съ 1 частью крѣпкой азотной кислоты.

при нагревании, только съ трудомъ выдѣляются соляная кислота и вода.

Въ виду сильной расплывчатости кристалловъ целесообразно приготовить изъ полученной массы растворъ, содержащій 10 процентовъ платины. Выпариваютъ поэтому въ предварительно протарированной фарфоровой чашкѣ.

При выпаривании десяти капель раствора съ каплею раствора хлористаго натрія на часовомъ стеклышкѣ, долженъ получиться хлороплатинатъ натрія, состоящій, подь микроскопомъ, изъ мелкихъ палочекъ желто-краснаго цвѣта.

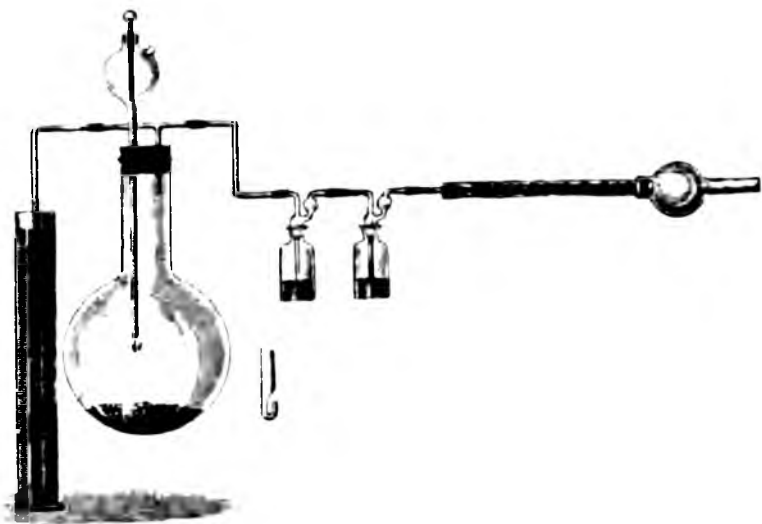
### 35. Хлористый алюминій, $AlCl_3$ .

Безводный хлористый алюминій получается дѣйствіемъ сухого хлористоводороднаго газа на алюминій при нагреваніи или сожиганіемъ алюминія въ струѣ хлора. При полученіи по первому способу выдѣляется водородъ, такъ что опасность взрыва возможна. Второй способъ требуетъ обильной и быстрой струи хлора, что, какъ извѣстно, не такъ легко достигается при дѣйствіи соляной кислоты на перекись марганца. Очень сильную и притомъ очень равномерную и легко регулируемую струю хлора въ настоящее время можно получать по способамъ, указаннымъ Грэбе дѣйствіемъ соляной кислоты на хлорноватонатріевую соль или на марганцовокислыя соли, примѣняя простые, не занимающіе много мѣста приборы. Получая хлоръ по одному изъ этихъ способовъ, можно съ легкостью и въ короткое время приготовить довольнозначительныя количества хлористаго алюминія. Предпочтене даютъ способу съ марганцовокалевой солью, такъ какъ при немъ не появляются окислы хлора и выходъ оказывается почти количественнымъ.

Полученіе. Для выдѣленія хлора примѣняютъ приборъ, описанный при полученіи треххлористаго фосфора, причемъ марганцовокалевую соль помѣщаютъ въ колбу въ твердомъ видѣ, а соляную кислоту приливаютъ по каплямъ изъ воронки Булка (рис. 14).

Для достижения равномернаго давления нижній конецъ трубки загибають вверхъ. Хлоръ выдѣляется сначала на холоду, причемъ осаждается перекись марганца и жидкость нѣсколько разогрѣвается. Затѣмъ приходится нагрѣвать для выдѣленія всего хлора. Чтобы струя газа не прерывалась, начинаютъ нагрѣвать тогда, когда уже прилита половина требуемой соляной кислоты. На каждые 19 гр. марган-

Рис. 14.



цовокаліевої соли требуются 60—65 к. см. соляной кислоты, удѣльнаго вѣса 1,17, изъ которыхъ можно получить 11,2 гр. хлора.

Выдѣляющійся хлоръ пропускають сперва черезъ стеклянку Дрекслея, содержащую немного воды, а затѣмъ черезъ другую съ крѣпкой сѣрною кислотой. Далѣе хлоръ проводятъ черезъ трубку для сожиганія, длиною въ 40 см. и диаметра въ 15—17 мм., которую предварительно наполняютъ 55—60 гр. хорошо высушеннаго, зернистаго алюминія и нагрѣваютъ въ небольшой печи для сожиганія. Чтобы алюминій не выпадалъ изъ трубки, въ нее вставляютъ, но очень

рыхло, затычки изъ азбеста. Хлористый алюминій, выдѣляющийся въ парообразномъ состояннн, сгущаютъ въ баллонъ, соединенномъ съ трубкой для сожиганія при посредствѣ азбестоваго ободка. (Пробка обуглилась бы). Емкость баллона должна быть около 800—900 к. см. Въмѣсто него можно примѣнять стеклянную трубку, длиною въ 30 см. и діаметра въ 60 мм., наружный конецъ которой суживается.

Начинаютъ съ того, что мало по малу нагрѣваютъ трубку съ алюминіемъ и, когда температура будетъ доведена до темно-краснаго каленія, пропускаютъ хлоръ, регулируя температуру такъ, чтобы алюминій не сплавлялся. Значительное количество тепла развивается уже отъ соединенія алюминія съ хлоромъ.

Температура той части трубки для сожиганія, которая вставлена въ баллонъ, должна быть на столько высока, чтобы хлористый алюминій не сгущался въ самой трубкѣ, а возгонялся бы цѣлкомъ въ приемникъ-баллонъ.

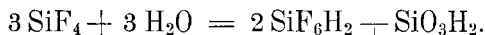
По окончаннн реакціи, которая для указанныхъ количествъ требуетъ 2<sup>1</sup> 2 -3 часовъ, прибору даютъ спокойно охладиться и высыпаютъ полученный хлористый алюминій въ широкогорлую, хорошо высушенную и предварительно протарированную стеклянку съ притертой стеклянной пробкою. Приставшій къ стѣнкамъ баллона хлористый алюминій осторожно соскабливаютъ съ помощью изогнутой проволоки. Чтобы стеклянка закрывалась герметически, стеклянную пробку ея смазываютъ слегка вазелиномъ.

Свойства. Хлористый алюминій образуетъ большею частью кристаллическіе куски или корки, или гексагональные листочки желтоватаго цвѣта, обусловливаемаго небольшою примѣсью хлорнаго желѣза. Совершенно чистый хлористый алюминій бѣлаго цвѣта. На воздухѣ онъ жадно поглощаетъ влажность, разлагаясь при этомъ на соляную кислоту и глиноземъ, поэтому онъ и долженъ сохраняться въ хорошо закрываемыхъ сухихъ сосудахъ. Раствореніе его въ водѣ, а также и въ спиртѣ и въ эфирѣ сопровождается значительнымъ выдѣленіемъ тепла. Взятый въ небольшомъ количествѣ, хлористый алюминій возгоняется подь обыкновеннымъ

давлениемъ, не плавясь. Въ струѣ водорода онъ испаряется, не разлагаясь. Плотность пара отвѣчаетъ формулѣ  $Al_2Cl_6$  до  $432^\circ$ , приблизительно, а между  $750^\circ$  и  $1280^\circ$  (при условіяхъ, предупреждающихъ разложеніе) формулѣ  $AlCl_3$ . При температурѣ около  $700^\circ$  хлористый алюминій разлагается, выдѣляя хлоръ.

### 36. Кремнефтористоводородный калий, $SiF_6K_2$ .

При нейтрализаціи кремнефтористоводородной кислоты растворомъ ѣдкаго кали образуется призрающій осадокъ калиевой соли этой кислоты. Получаютъ кремнефтористоводородную кислоту пропусканіемъ четырехфтористаго кремня въ воду, что сопровождается выдѣленіемъ кремневой кислоты:



Газообразной же фтористый кремній выдѣляется при дѣйствіи крѣпкой сѣрной кислоты на фтористый кальцій и кремнеземъ:



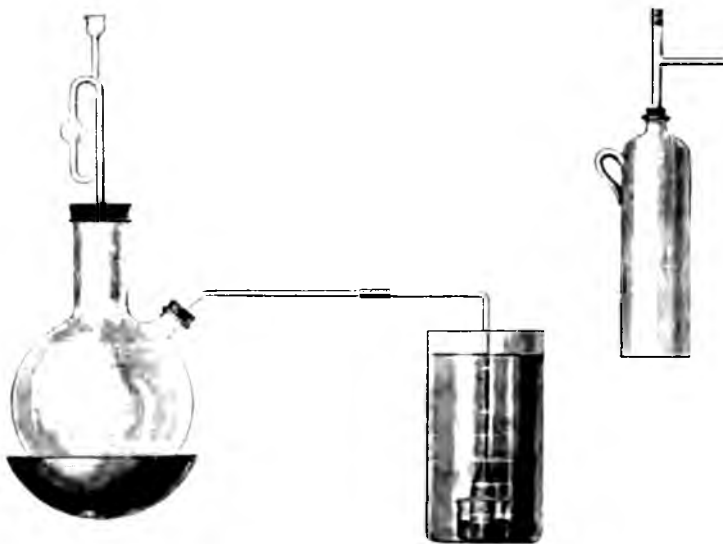
Полученіе. 100 гр. истертаго въ тончайшій порошокъ плавиковаго шпата тщательно смѣшпваютъ въ ступкѣ съ 40 гр. отмученнаго порошка кварца (или инфузорной земли) \*) и затѣмъ сильно высушиваютъ въ чашкѣ или желѣзномъ тиглѣ. Еще теплую смѣсь перемѣщаютъ въ тубулатную глиняную колбу \*\*) или кружку, примѣняемую для минеральныхъ водъ, емкостью, приблизительно, въ одинъ литръ. Въ колбу эту (рис. 15) вставляютъ предохранительную трубку и изогнутую газоотводную трубку, которую при посредствѣ каучуковой трубки соединяютъ съ изогнутой подъ прямымъ угломъ трубкою съ расширяющимся

\*) Кремневую кислоту, получаемую при разложеніи четырехфтористаго кремня, собираютъ, высушиваютъ и примѣняютъ затѣмъ для слѣдующаго получения.

\*\*) Ср. стр. 24. Глиняные сосуды безусловно пригоднѣе стеклянныхъ колбъ, которыя сильно разѣдаются плавиковою кислотою и потому легко трескаются.

концомъ. Этотъ конецъ опускается въ наполненный ртутью стаканчикъ, который находится на днѣ цилиндра или большого стакана ёмкостью въ 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—2 литра. Подобнымъ устройствомъ предотвращается возможность засорения трубки выдѣляющеюся при реакци кремневой кислотой. Глиняную колбу и трубки предварительно хорошо высушиваютъ.

Рис. 15.



Составивъ приборъ, вливаютъ черезъ предохранительную трубку часть крѣпкой сѣрной кислоты, которой требуется всего 500 к. см., слабо нагреваютъ и наполняютъ цилиндръ дистиллированной водою. Когда воздухъ вытѣснится изъ прибора, тогда каждый пузырекъ газа, поднимающійся черезъ ртуть, приходя въ соприкосновение съ водою, покрывается пленкою изъ кремневой кислоты и большею частью поглощается, не достигая поверхности воды. Время отъ времени, по мѣрѣ замедленія струи газа, приливаютъ сѣрную кислоту (черезъ предохранительную трубку). Если въ цилиндрѣ накопится слишкомъ много кремневой кислоты, такъ что масса принимаетъ видъ кашицы, то часть ея вы-



нимаютъ при посредствѣ стаканчика, фильтруютъ и сливаютъ фильтратъ обратно въ цилиндръ.

Если послѣ прибавленія всей сѣрной кислоты прекратится выдѣленіе газа, не смотря на болѣе сильное нагрѣваніе, тогда вынимаютъ газопроводную трубку и отсасываютъ при помощи насоса кремневую кислоту на фарфоровомъ фильтрѣ, покрытомъ кускомъ полотна, и промываютъ небольшимъ количествомъ воды. Фильтратъ, который большею частью оказывается еще мутнымъ, пропускаютъ еще разъ чрезъ слоенный фильтръ и точно нейтрализуютъ затѣмъ ѣдкимъ кали. При этомъ цѣлесообразно сохранить часть фильтрата, чтобы затѣмъ ею можно было воспользоваться для нейтрализации прилитаго избытка щелочи. [Выпаривать растворъ свободной кремнефтористоводородной кислоты до ея нейтрализации не слѣдуетъ, такъ какъ часть ея при этомъ разлагается].

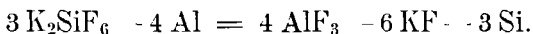
Образуется безцвѣтный призирующій осадокъ, который черезъ нѣкоторое время собирается на днѣ. Спокойно обождавши этотъ моментъ, декантируютъ на сколько возможно и перемѣщаютъ осадокъ на фильтръ. Когда уже ничего не фильтруется, промываютъ очень малымъ количествомъ воды и высушиваютъ въ фарфоровой чашкѣ на водяной банѣ.

Калиевая соль мало растворима въ водѣ; 1 часть ея требуетъ для растворенія 790 частей воды.

### 37. Кристаллическій силицій, Si.

(Кремній).

Кремнефтористый калий разлагается при температурѣ краснаго каленія металлическимъ алюминіемъ на фтористый алюминій и фтористый калий. При избыткѣ алюминія выдѣляющійся силицій растворяется въ жидкомъ алюминіи и появляется при охлажденіи въ видѣ кристалловъ:



Въ ступкѣ растворяютъ 75 гр. кремнефтористаго калия съ 30 гр. порошкообразнаго алюминія такъ, чтобы полу-

чилась тѣсная смѣсь, которую помѣщаютъ въ гессенскій тигель и обсыпаютъ еще небольшимъ количествомъ алюминія. Въ печи Рёсслера смѣсь накалываютъ до плавления и поддерживаютъ въ расплавленномъ видѣ мнута 25-30.

По охлажденіи тигель разбиваютъ, причемъ находятъ большаго размѣра королекъ и небольшіе шарики сѣраго цвѣта. На поверхности королька видны обыкновенно кристаллы силиція въ видѣ шестистороннихъ табличекъ.

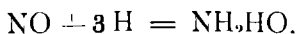
Для отдѣленія кристалловъ силиція королекъ обрабатываютъ въ стаканѣ соляной кислотой, которая растворяетъ алюминій, но не дѣйствуетъ на силицій. Когда весь алюминій растворится и прекратится выдѣленіе водорода, приступаютъ къ промыванію, декантируя водою и обрабатывая силицій разбавленною плавиковою кислотой для удаленія кремневой кислоты, образовавшейся при разложеніи соединения силиція съ алюминіемъ. Наконецъ снова промываютъ водою, собираютъ кристаллы на фильтръ и высушиваютъ при посредствѣ небольшого количества спирта и эфира.

Свойства. Полученный такимъ образомъ кристаллическій силицій имѣетъ видъ графита изъ доменныхъ печей, но отличается большимъ блескомъ и сѣрымъ цвѣтомъ. Кристаллизуется онъ въ гексагональныхъ, непрозрачныхъ табличкахъ съ металлическимъ блескомъ.

Твердость его нѣсколько больше твердости стекла, а удѣльный вѣсъ=2,197.

### 38. Хлористоводородный гидроксиламинъ. $\text{NH}_3\text{O} \cdot \text{HCl}$ .

Гидроксиламинъ впервые получилъ Лоссенъ (въ 1865 году), возстановляя азотноэтиловый эфиръ оловомъ и соляной кислотой. Образуется гидроксиламинъ также и при дѣйствіи водорода въ состояніи выдѣленія на окись азота:



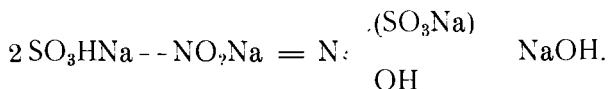
Въ гидроксиламинъ можно возстановить и азотную кислоту, на примѣръ водородомъ, выдѣляющимся при электролизѣ. Разлагая гремучую ртуть холодной рѣзкой соляной кисло-

тою, получаютъ непосредственно хлористоводородный гидроксиламинъ, а при нагрѣваннн калиевой или натріевой соли гидроксиламинъ-дисульфоновой кислоты съ водою образуется сѣрнокислая соль гидроксиламина. На этой послѣдней реакціи основываются способы получения какъ Рашига, такъ и Дайверса и Гага, но оба способа требуютъ слишкомъ много времени.

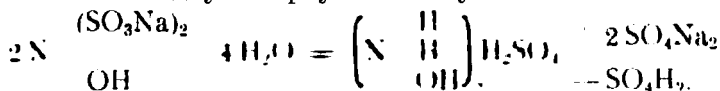
Недостатки этихъ двухъ способовъ устраняются ниже описаннымъ способомъ, дающимъ возможность работать быстро и притомъ съ хорошимъ выходомъ.

Полученіе хлористоводороднаго гидроксиламина по этому способу распадается на слѣдующія три фазы:

1. Образование натріевой соли гидроксиламинъ-дисульфоновой кислоты дѣйствиемъ двусѣрнистонатріевой соли на азотистокислый натрій:



2. Разложение гидроксиламинъ-дисульфоновонатріевой соли водою на сѣрнокислый гидроксиламинъ, сѣрнатріевую соль и свободную сѣрную кислоту:



3. Превращеніе сѣрнокислыхъ солей въ хлориды при посредствѣ хлористаго барія и отдѣленіе хлоридовъ дѣйствиемъ спирта.

Полученіе. Требуются слѣдующіе растворы:

25 гр. азотистонатріевой соли \*) въ 50 к. см. воды,  
38 гр. двусѣрнистонатріевой соли (безводной) въ 80 к. см  
ВОДЫ И

180 гр. хлористаго барія въ 250 к. см. воды.

Растворомъ двусѣрнистонатріевой соли могутъ служить 100 к. см. продажнаго, приблизительно 40 процентнаго рас-

\*) Указанныя количества относятся къ совершенно чистымъ солямъ, на которыя и приходится вычислять применяемые матеріалы. Продажная азотистонатріевая соль содержитъ обыкновенно 90%  $\text{NO}_2\text{Na}$ .

творя этой соли или, такъ какъ титръ такого раствора легко измѣняется, то лучше приготовить свѣжій растворъ опредѣленнаго титра.

Для этого растворяютъ 40,3 гр. угленатріевой соли (безводной) или 14,5 гр. ѣдкаго натра въ 80 к. см. воды и насыщаютъ растворъ сѣрнистою кислотою. Убѣждаются въ этомъ, взвѣшивая предварительно сосудъ съ жидкостью и пропуская газъ до получения вычисленнаго привѣса или же, проще, продолжая пропускать газъ до тѣхъ поръ, пока растворъ не будетъ издавать сильный запахъ сѣрнистаго газа.

Необходимая для реакціи двусѣрнистокислая соль должна быть въ такомъ количествѣ, чтобы къ концу реакціи она имѣлась бы еще въ избыткѣ, потому что неразложившаяся азотистонатріевая соль разрушила бы образовавшуюся гидросиламинъ-дисульфоновокаліевую соль.

25 гр. азотистонатріевой соли растворяютъ въ 50 к. см. воды и фильтруютъ въ стаканъ (въ 450—500 к. см.), который для охлаждения ставятъ въ сосудъ съ охлаждающею смѣсью. Когда температура понизится ниже—5°, тогда къ азотистокислому раствору приливаютъ по каплямъ изъ воронки Булка раньше приготовленный растворъ двусѣрнистокислой соли.

Для хорошаго перемѣшиванія цѣлесообразно пользуются мѣшалкою, приводимой въ движеніе небольшою водяною турбиною, а для контролированія температуры въ стаканъ опускаютъ термометръ, прикрѣпленный при посредствѣ пробки къ верхнему краю стакана. Притокъ раствора двусѣрнистокислой соли регулируютъ такимъ образомъ, чтобы температура не поднималась выше—4°. Тогда реакція происходитъ почти количественно. Такъ какъ при дѣйствіи сѣрнистокислой соли на азотистокислую постоянно выдѣляется теплота, то повышение температуры предупреждаютъ замедленіемъ или временнымъ прекращеніемъ притока сѣрнистокислаго раствора.

Прибавивъ почти весь растворъ сѣрнистокислой соли, начинаютъ пропускать сѣрнистый газъ, получаемый по одному

изъ прежде описанныхъ способовъ или выпускаемый изъ желѣзнаго цилиндра съ сжиженной кислотой, имѣющейтея теперь въ продажѣ. Газъ пропускаютъ медленною струею до полного насыщения жидкости.

При этой фазѣ реакци молекула ѣдкаго натра, образовавшагося по 1-му уравнению, превращается въ сѣрнистокислую соль, которая, въ свою очередь, дѣйствуетъ на имѣющуюся еще азотистокислую соль. Здѣсь происходятъ два экзотермическіе процесса, такъ что слѣдуетъ, по возможности, хорошо охлаждать и пропускать струю газа только медленно, чтобы температура не поднималась выше указанной точки.

Къ концу насыщения сѣрнистымъ газомъ появляются иногда бурые пары азотистой кислоты, что объясняется недостаткомъ сѣрнистокислой соли или же избыткомъ азотистокислой. Въ такомъ случаѣ продолжаютъ пропускать сѣрнистый газъ до полного разложения избытка азотистокислой соли.

Послѣ насыщения сѣрнистымъ газомъ, что при указанныхъ количествахъ требуетъ приблизительно  $1\frac{1}{2}$ —2 часа времени, полученную смѣсь реакци, составляющую около 200 к. см., переливаютъ въ стаканъ въ два литра, прибавляютъ 800 к. см. дистиллированной воды, хорошо перемѣшиваютъ и ставятъ колбу для медленнаго нагрѣванія на водяную баню.

Между тѣмъ приготавливаютъ растворъ 180 грм. хлористаго барія въ 250 к. см. воды, нагрѣваютъ его до кипѣнія и приливаютъ мало по малу къ смѣси реакци, нагрѣтой въ колбѣ также до кипѣнія. Послѣ этого продолжаютъ еще кипятить около часу.

По прошествии этого времени осадку даютъ отстояться, фильтруютъ еще горячую жидкость и хорошо промываютъ сѣрнобаріевую соль горячей водою. Фильтратъ выпариваютъ на водяной банѣ до суха.

Полученный сухой остатокъ растираютъ и неоднократно извлекаютъ горячимъ 95 процентнымъ спиртомъ, котораго приливаютъ каждый разъ по 150—200 к. см. При этомъ

растворяется только образовавшийся хлористоводородный гидроксиламинъ. Изъ соединенныхъ спиртовыхъ вытяжекъ главную массу спирта отгоняютъ въ колбѣ Вюрца на водяной банѣ, оставляя только небольшую часть въ колбѣ. При охлажденіи хлористоводородный гидроксиламинъ выдѣляется въ кристаллахъ, которые отсасываютъ, промываютъ небольшимъ количествомъ спирта и высушиваютъ между пропускной бумагой. Изъ маточнаго раствора, соединяемаго съ промывнымъ спиртомъ, получаютъ при выпариваніи еще вторую кристаллизацию.

Выходъ доходитъ до 20 гр. хлористоводороднаго гидроксилamina, что составляетъ 80 процентовъ по отношенію къ 25 гр. азотно-натріевой соли, являющейся исходнымъ матеріаломъ.

Свойства. Хлористоводородный гидроксиламинъ кристаллизуется изъ воды въ листочкахъ, изъ спирта въ игольчатыхъ (моноклиноэдрическихъ) кристаллахъ. Въ водѣ онъ растворяется очень легко, нѣсколько труднѣе въ спиртѣ, но даже въ абсолютномъ спиртѣ онъ растворимъ на столько, что этимъ свойствомъ пользуются для отдѣленія его отъ хлористаго аммонія. Плавится онъ при  $151^{\circ}$  и разлагается при болѣе сильномъ нагрѣваніи на азотъ, соляную кислоту, хлористый аммоніи и воду.

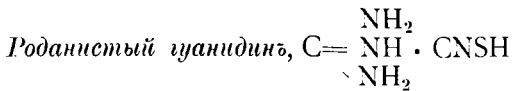
---

### 39. Сѣрнокислый гидразинъ, $N_2H_4 \cdot SO_4H_2$ .

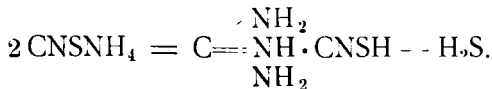
Гидразинъ, водородное соединеніе азота можно получить исходя изъ роданистаго аммонія, который при нагрѣваніи до  $180-190^{\circ}$  превращается въ роданистый гуанидинъ. Нитрируя это соединеніе и возстановляя затѣмъ, получаютъ амидогуанидинъ, который при дѣйствіи ѣдкаго натра распадается на гидразинъ, аммиакъ и угольную кислоту.

По Пехманну цианистый калии образуетъ съ двусѣрнистокислой солью продуктъ присоединенія—кислую аминокетанъ-дисульфокаліевую соль, которая очень выгодно перерабатывается на сѣрнокислый гидразинъ.

## А.



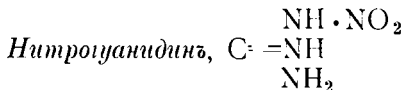
Въ круглой колбѣ въ 300 к. см. нагрѣваютъ 100 гр. хорошо высушеннаго роданистаго аммонія въ продолженіи 20 часовъ на масляной банѣ до 180—190°. Температура \*) самой бани должна быть 190—200°. Выдѣляющіеся газы, состоящіе изъ сѣрнистаго водорода, аммака и сѣрнистаго углерода, пропускаютъ черезъ газоотводную стеклянную трубку, діаметръ которой 10—15 мм., прямо въ хорошо дѣйствующую тягу:



Амміакъ и сѣрнистый углеродъ образуются при дальнѣйшемъ разложеніи.

По окончаніи реакціи остатокъ состоитъ изъ 73—73,5 гр. застывшаго въ свѣтло-зеленую кристаллическую массу роданистаго гуанидина, который для дальнѣйшаго превращенія его въ нитрогуанидинъ не требуетъ никакого очищенія.

Свойства. Роданистый гуанидинъ образуетъ плавящуюся при 118° большіе листочки, которые очень легко растворяются въ водѣ и спиртѣ. 100 частей воды растворяютъ при 0°—73 части, а при 15°—135 частей роданистаго гуанидина.



Къ 73 к. см. 100 процентной крѣпкой сѣрной кислоты, налитой въ фарфоровую кастрюлю въ 500 к. см., быстро прибавляютъ 73 гр. неочищеннаго роданистаго гуанидина (см. выше), который при этомъ растворяется, что сопровождается очень сильнымъ разогрѣваніемъ и бурнымъ выдѣленіемъ газовъ. Такъ какъ выдѣляющіеся газы причиняютъ

\*) Такъ какъ очищеніе роданистаго гуанидина, въ виду его чрезвычайно большой растворимости, сопровождается большою потерей, но тщательное регулирование температуры имѣетъ важное значеніе.

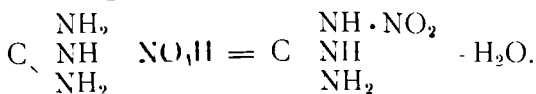
неудобства и окрашиваютъ всё предметы, съ которыми приходятъ въ соприкосновение, въ интенсивный красный цвѣтъ, то ихъ наилучше зажигаютъ. Къ нѣскольکو остывшему раствору, на которомъ плаваютъ капли расплавленной сѣры, прибавляютъ 61 к. см. дымящейся сѣрной кислоты, содержащей 10 процентовъ сѣрнаго ангидрида, и даютъ смѣси охладиться до 0°, охлаждая для этого водою со льдомъ и защищая смѣсь отъ влажности.

Къ полученному сиропообразному раствору быстро приливаютъ, перемѣшивая, 49 к. см. дымящейся азотной кислоты (удѣльнаго вѣса 1,5), причемъ снова происходитъ сильное повышение температуры. Когда на поверхности жидкости покажутся пузырьки газа, смѣсь выливаютъ немедленно же въ литръ ледяной воды. При этомъ тотчасъ же выдѣляется много нитрогуанидина въ похожихъ на азбестъ иголочкахъ, количество которыхъ при охлажденіи еще увеличивается. Кислый маточный растворъ содержитъ еще немного нитрогуанидина, который осаждаютъ, нейтрализуя содою, но количество это такъ незначительно, что имъ пренебрегаютъ.

Перекристаллизовывая изъ воды, прибавляя при этомъ животнаго угля, нитрогуанидинъ легко получаютъ въ чистомъ видѣ. Очищенемъ не слѣдуетъ пренебрегать, такъ какъ при дальнѣйшей обработкѣ изъ чистаго продукта получаютъ лучше выходы.

Выходъ чистаго нитрогуанидина составляетъ 46 — 50 процентовъ неочищеннаго роданистаго гуанидина и не увеличивается, если исходить изъ чистаго родоната.

При дѣйствіи сѣрной кислоты на роданистый гуанидинъ разлагается только роданистоводородная кислота, которая и обуславливаетъ образование газообразныхъ продуктовъ разложения. Одновременно же образуется и вода, такъ что придется прибавлять еще дымящуюся сѣрную кислоту, чтобы штрирование совершалось гладко по уравненію:



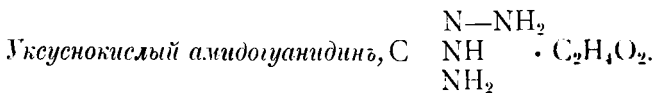
Если образовавшійся нитрогуанидинъ не выдѣлится во



время, переливая продуктъ реакции въ воду, то кислый растворъ разлагается очень скоро, сильно вспучиваясь и выдѣляя уголь.

Свойства. Нитрогуанидинъ кристаллизуется изъ горячей воды въ похожихъ на азбестъ иглочкахъ или при медленномъ охлажденіи въ длинныхъ, преломляющихъ свѣтъ призмахъ, похожихъ на фталевый ангидридъ. При 230° онъ плавится, выдѣляя аммакъ. Въ растворахъ ѣдкихъ щелочей нитрогуанидинъ растворяется на холоду, поглощая тепло, а изъ раствора осаждается снова угольной кислотой. При нагреваніи раствора происходитъ очень бурное выдѣленіе закиси азота и амміака. Нитрогуанидинъ растворяется и въ крѣпкихъ кислотахъ, выдѣляя тепло, и осаждается изъ этихъ растворовъ водою. Трудно растворяется онъ въ холодной водѣ и другихъ индифферентныхъ растворителяхъ.

Если къ раствору 0,1 гр. нитрогуанидина въ 5 к. см. разбавленнаго раствора ѣдкаго натра прибавить 0,1 гр. цинковой пыли и нѣсколько капель раствора желѣзнаго купороса, то появляется прелестное красное окрашивание.



20,8 гр. нитрогуанидина, очищеннаго перекристаллизациею, смѣшиваютъ съ 70 гр. цинковой пыли и съ такимъ количествомъ воды и льда, чтобы получить густую кашицу, къ которой прибавляютъ, перемѣшивая, 12,4 гр. кристаллической уксусной кислоты, предварительно разбавленной равнымъ объемомъ воды, и слѣдятъ за тѣмъ, чтобы при этомъ температура не поднималась выше 0°, прибавляя для этой цѣли достаточное количество льда.

По прибавленіи всего количества уксусной кислоты, на что требуется 2—3 минуты, даютъ подняться температурѣ самопроизвольно до 40°. Жидкость при этомъ становится густой и принимаетъ желтый цвѣтъ. Поддерживаютъ температуру отъ 40° до 50° до тѣхъ поръ, пока взятая проба не даетъ болѣе краснаго окрашиванія съ солью закиси желѣза и ѣдкимъ натромъ. Подъ конецъ начинается обык-

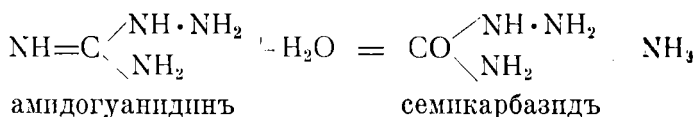
новенно выдѣленіе газа и на поверхности появляется пузырчатая пѣна.

Тогда разбавляютъ небольшимъ количествомъ воды и фильтруютъ для дальнѣйшей переработки раствора на сѣрно-кислый гидразинъ.

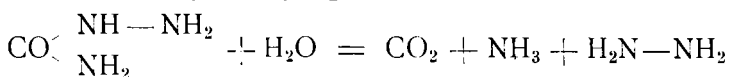
*Сѣрниокислый гидразинъ*,  $H_2N-NH_2 \cdot SO_4H_2$ .

Растворъ уксуснокислаго амидогуанидина, полученнаго изъ 20,8 гр. нитрогуанидина, выпариваютъ до 120 к. см., прибавляютъ 50 к. см. раствора, содержащаго 26 гр. ѣдкаго натра и кипятятъ въ колбѣ съ обратнымъ холодильникомъ въ продолженіи 8—10 часовъ. Чтобы кипѣніе не сопровождалось толчками, колбу ставятъ въ желѣзные опилки. Черезъ холодильникъ выдѣляется струя амміака безъ всякихъ слѣдовъ гидразина. По охлажденіи жидкость сливаютъ съ выдѣлившейся угленатріевой соли и приливаютъ къ ней 26 к. см. крѣпкой сѣрной кислоты. Уже изъ горячаго раствора выдѣляется обильный осадокъ сѣрниокислаго гидразина, количество котораго еще увеличивается при охлажденіи. Перекристаллизовавъ осадокъ одинъ разъ, его получаютъ въ чистомъ видѣ. Выходъ составляетъ по Тиле 90 процентовъ взятаго нитрогуанидина.

Расщепленіе нитрогуанидина совершается въ двухъ фазахъ:



Промежуточный продуктъ реакціи, семикарбазидъ распадается по слѣдующему уравненію:



Свойства. Сѣрниокислый гидразинъ кристаллизуется безъ воды въ толстыхъ, стекловидныхъ таблицахъ или длинныхъ, тонкихъ призмахъ, которыя трудно растворяются въ холодной водѣ и довольно легко въ горячей. Въ спиртѣ онѣ нерастворимы. При 22° 100 частей воды растворяютъ 3,055 частей сѣрниокислаго гидразина. Плавится онѣ при 254°

разлагаясь. При нагрѣваннн въ пробиркѣ сѣрноокислый гидразинъ плавится со взрывомъ, выдѣляя газы и распадаясь затѣмъ на сѣрнистоаммоніевую соль, сѣрнистый газъ, сѣрнистый водородъ и большое количество сѣры. Растворомъ Феллинга сѣрноокислый гидразинъ возстановляется. При перегонкѣ его съ ѣдкимъ кали образуется гидратъ гидразина.

Съ алдегидами и кетонами гидразинъ соединяется очень легко, образуя болышею частью трудно растворимыя соединения, называемыя азинами.

### В.

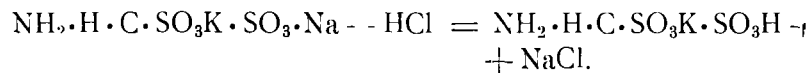
Кислая аминометанъ-дисульфоновокаліевая соль, полученная, какъ ниже указано, изъ двусѣрнистокислой соли и цианистаго калия, превращается при обработкѣ азотистонатріевою солью въ діазометанъ-дисульфоновокаліевую соль, которая при дѣйствіи сѣрнистокислой соли возстановляется въ производное гидразина. Кипятя это производное съ разбавленную сѣрною кислотою, получаютъ сѣрноокислый гидразинъ.

Кислая аминометанъ-дисульфоновокаліевая соль, 
$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \text{H} > \text{C} < \\ \text{SO}_3\text{H} \\ \text{SO K} \end{array}$$

Полученіе. 50 гр. грубоизмельченнаго цианистаго калия (99 процентнаго) прнсыпаютъ къ 350 гр. 40 процентнаго раствора двусѣрнистонатріевої соли, предварительно разбавленнаго 90 к. см. воды. Когда цианистый калий растворится, при взбалтываннн, нагрѣваютъ подъ тягою на водяной банѣ, причемъ, приблизительно черезъ полчаса, жидкость, показывающая вначалѣ кислую реакцію, становится щелочною вслѣдствіе образования ѣдкаго натра:

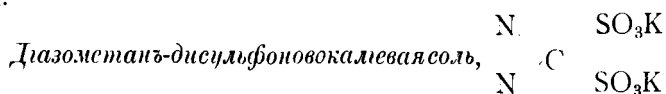


Тогда подкисляютъ соляною кислотою, но осторожно, потому что можетъ выдѣлиться цианистый водородъ, снова нагрѣваютъ и опять подкисляютъ, продолжая это до тѣхъ поръ, пока жидкость не приметъ уже неисчезающую кислую реакцію:

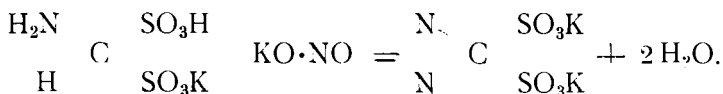


Обработка эта требуетъ отъ 1½ до 2 часовъ времени. По охлажденіи къ смѣси прибавляютъ, перемѣшивая, 80 к. см. чистой крѣпкой соляной кислоты, чтобы осадить трудно растворимую кислую сульфосоль. По прошествіи нѣсколькихъ часовъ отсасываютъ при помощи насоса и промываютъ два, три раза небольшимъ количествомъ воды.

Выходъ около 70 гр.; его можно нѣсколько увеличить, примѣняя соответствующее количество двусѣрнистокаліевой соли.



Полученіе. 46 гр. кислой аминметанъ-дисульфоновокаліевой соли размѣшиваютъ съ 68 к. см. воды въ однородную кашицу и сразу прибавляютъ 15 гр. 66-процентнаго раствора азотпстокаліевой соли. При перемѣшиваніи соль мало по малу растворяется, причемъ температура поднимается медленно до 40-45°:



Получается слабо пѣнящаяся жидкость оранжеваго цвѣта, къ которой немедленно же прибавляютъ раствора ѣдкаго кали до щелочной реакціи и охлаждаютъ. При этомъ она застываетъ въ кристаллическую кашицу діазосоли, которую отсасываютъ при посредствѣ насоса.

Выходъ составляетъ приблизительно 36 гр. діазосоли.

*Сѣрниокислый гидразинъ, H<sub>2</sub>N—NH<sub>2</sub>·SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.*

Полученіе. 30 гр. истертой въ мелкій порошокъ діазометанъ-дисульфоновокаліевой соли всыпаютъ въ растворъ сѣрнистонатріевой соли, полученный нейтрализаціею 30 гр. 40-процентнаго раствора двусѣрнистонатріевой соли 5—7 граммами угленатріевой соли, растворенной въ 15 к. см. воды. Растворъ долженъ принять щелочную реакцію. При слабомъ нагрѣваніи масса обезцвѣчивается, признакъ того, что все діазосоединеніе возстановилось въ производное гидразина. Тогда прибавляютъ 150 к. см. раз-

бавленной 20-процентной сѣрной кислоты, нагрѣваютъ до кипѣнія и кипятятъ до прекращенія выдѣленія сѣрнистаго газа. Фильтруя горячій растворъ, получаютъ фильтратъ, при охлажденнн котораго выдѣляется сѣрнокислый гидразинъ. Вторая кристаллизация получается при сгущеннн маточнаго раствора.

Выходъ сырого сѣрнокислаго гидразина составляетъ 13 гр., приблизительно; его очищаютъ перекристаллизациею изъ воды.

#### 40. Металлы. не содержащiе углерода.

При возстановленнн окисловъ металловъ углемъ, даже при избыткѣ окисла возстановляемаго металла, получаютъ металлы, всегда содержащiе большее или меньшее количество углерода или карбида.

Уже давно, вскорѣ послѣ открытiя технически пригоднаго способа получения алюминiя, дѣлались съ различныхъ сторонъ попытки примѣнить этотъ металлъ для возстановленiя. Первые опыты производились однакожъ такимъ образомъ, что возстановляемые окислы смѣшивались съ алюминiемъ въ тиглѣ, который нагрѣвался снаружи до температуры реакци. При этомъ во многихъ случаяхъ внезапно происходила чрезвычайно бурная реакци, такъ что тигель и печь разрушались.

Гольшмидтъ же показалъ, что достаточно вызвать температуру реакци только въ одной части смѣси, чтобы затѣмъ, вслѣдствiе развивающейся при реакци теплоты, реакци совершалась безъ какого либо нагрѣванiя снаружи.

Такимъ образомъ процессъ, поглощающii теплоту, превращается въ процессъ, выдѣляющii ее и реакци можетъ быть произведена въ любомъ огнеупорномъ тиглѣ, внутренняя часть котораго цѣлесообразно покрывается слоемъ магнези, глиноземомъ или возстановляющимся окисломъ.

Алюминii является въ смѣси, какъ бы источникомъ тепла, изъ котораго въ короткое время въ небольшомъ пространствѣ выдѣляется очень большое количество тепла.

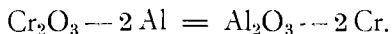
Для нагрѣванія части массы до той температуры, которая требуется, чтобы вызвать реакцію, пользуются кусочкомъ магниевой ленты или, при смѣсахъ, температуры воспламенения которыхъ значительно выше, цѣль достигается надежнѣе введеніемъ промежуточной воспламеняющейся смѣси изъ порошкообразнаго алюминія съ веществомъ, легко отдающимъ кислородъ, напр. съ перекисью барія и т. д. Магневую ленту зажигаютъ обыкновенною спичкою.

По этому способу удается получать безъ примѣси углерода многіе металлы, а между ними и такіе, которые плавятся только чрезвычайно трудно. Температура въ тиглѣ доходитъ приблизительно до 3000° и выше.

Примѣняя смѣси соответствующихъ окисловъ съ алюминіемъ, этимъ способомъ можно получать и металлическіе сплавы, напримѣръ ферроборъ, ферротитанъ и т. д.

Шлакъ, образующійся при получении металловъ, также представляетъ много интереснаго. Если для возстановления примѣняются только окислы, то шлакъ состоитъ изъ расплавленнаго кристаллическаго глинозема, совершенно безводнаго, тогда какъ природный корундъ содержитъ нѣкоторое количество воды. Твердость получаемаго глинозема больше твердости корунда. При нѣкоторыхъ металлахъ шлакъ окрашивается небольшимъ количествомъ окиси металла, при никкелѣ, напримѣръ, въ красивый синій цвѣтъ, а при хромѣ въ красный. Если хромъ получается въ большомъ количествѣ, то въ пустотахъ шлака находятъ часто хорошо выдѣлившіеся кристаллы искусственнаго рубина.

Смѣшиваются вещества въ количествахъ, отвѣчающихъ теоретическимъ отношеніямъ, при получении хрома, напримѣръ, по уравненію:



Такъ какъ продажный металлическій алюминій никогда не бываетъ 100 процентнымъ, то вычисленіе по этому уравненію уже само собою даетъ избытокъ окиси, достаточный для получения металла, несодержащаго углерода.

При получении металловъ, образующихъ нѣсколько окисловъ, приходится выбирать подходящій окисель; такъ, на-

примѣръ, при употребленіи перекиси марганца происходитъ болѣе бурная реакція, чѣмъ при примѣненіи закиси-окиси или даже закиси марганца. Выбирая окисель или примѣняя смѣсь нѣсколькихъ окисловъ одного и того же металла можно по желанію регулировать интенсивность совершающейся реакціи.

Алюминій примѣняется или въ видѣ, такъ называемой алюминіевой бронзы (употребляемой для бронзирования) или въ видѣ, приготовляемаго специально для этой цѣли, мельчайшаго зернистаго алюминія.

Въ очень маломъ количествѣ полученіе металловъ по этому способу не удастся вполне, потому что тогда охлажденіе слишкомъ велико. Хорошіе результаты получаются только при употребленіи значительныхъ количествъ (доходящихъ до нѣсколькихъ килограммовъ). Для различныхъ металловъ однакожь и минимальныя количества различны. Такъ, напримѣръ, хорошіе корольки выдѣляются уже изъ небольшихъ количествъ окисловъ никкеля, кобальта или марганца, тогда какъ для полученія хрома требуется гораздо большее количество его окиси.

#### А. Никкель.

Въ тигель № 1, высотой въ 10 см. помѣщаютъ 50 до 75 гр. смѣси окиси никкеля и алюминія \*) и присыпаютъ равномерный слой зажигательной смѣси \*\*), въ середину которой вдавливаютъ зажигательный шарикъ такъ, чтобы магниевая лента его высывалась. Наполнивъ такимъ образомъ тигель, магниій зажигаютъ спичкою или пламенемъ горѣлки Бунзена.

Вся масса въ тиглѣ очень сильно накаливается и плавится.

---

\*) Уже готовые смѣси, особенно для демонстраціи, а также и зажигательная смѣсь, зажигательные шарики и тигли продаются у единственнаго представителя: Max Kaebleru Martini въ Берлинѣ (Wilhelmstrasse 50). Каждый опытъ обходится приблизительно въ 50 пфенниговъ.

\*\*) Смѣсь перекиси барія и алюминія, изъ которой выдѣляются и зажигательные шарики.

По охлажденіи изъ тигля осторожно вынимають сплавленную массу, которую разбиваютъ, причемъ находятъ королекъ и небольшіе шарики чистаго никкеля.

### В. Марганецъ.

Полученіе. Опытъ производится такимъ же образомъ, какъ при полученіи никкеля. Для полученія большаго количества марганца примѣняютъ соотвѣтственно большій тигель, вызываютъ реакцію, какъ выше описано, приблизительно въ 100 гр. смѣси окиси марганца съ алюминіемъ и, когда масса раскалится до бѣла, присыпаютъ все новыя количества этой смѣси. Если реакція разъ началась, то такимъ образомъ можно возстановлять любыя количества металла. Такъ какъ при полученіи бѣльшихъ количествъ марганца выдѣляется дымъ, то опытъ лучше производится подъ тягой.

Полученный такимъ образомъ марганецъ совершенно постояненъ на воздухѣ; подобно вѣсмуту онъ часто показываетъ очень красивыя побѣжалыя цвѣта. Не дѣйствуетъ на него и влажность воздуха, подъ вліяніемъ которой марганецъ, полученный другимъ способомъ и отличающійся содержаніемъ карбида, распадается мало по малу въ порошокъ.



## Атомные вѣса

чаще встрѣчающихся элементовъ, отнесенные къ кислороду,  $O=16$ , ихъ крайняыя числа и логарифмы.

	1.	2.	3.	4.	5.	Логарифмы.
	0,00000	,30103	,47712	,60209	,69897	
Азотъ . . . N.	14,04	28,08	42,12	55,16	70,2	1,14737
Алюмини . Al.	27,1	54,2	81,3	108,4	135,5	1,43287
Барій . . . Ba.	137,3	274,8	412,2	549,6	687	2,13799
Бромъ . . . Br.	79,96	159,92	239,88	319,84	399,8	1,90287
Водородъ . H.	1,006	2,016	3,025	4,032	5,040	0,00346
Жельзо . Fe.	55,9	111,8	167,7	223,9	279,5	1,74741
Юдь . . . J.	126,85	253,7	380,55	507,4	634,25	2,10329
Кали . . . K.	39,15	78,3	117,45	156,6	195,75	1,59273
Кальцій . Ca.	40,1	80,2	120,3	160,4	200,5	1,60314
Кислородъ . O.	16	32	48	64	80	1,20412
Кремній . Si.	28,4	56,8	85,2	113,6	142	1,45332
Магній . Mg.	24,36	48,72	73,08	97,44	121,8	1,38668
Марганецъ Mn.	55	110	165	220	275	1,74036
Мышьякъ . As.	75	150	225	300	375	1,87506
Мѣдь . Cu.	63,6	127,2	190,8	254,4	318	1,80346
Натрій . . Na.	23,05	46,1	69,15	92,2	115,25	1,36267
Олово . . . Sn.	118,5	237	355,5	474	592,5	1,07372
Платина . Pt.	194,8	389,6	584,4	779,2	974	2,28956
Ртуть . . . Hg.	200,3	400,6	600,9	801,2	1001,5	2,30168
Свинецъ . Pb.	206,9	413,8	620,7	827,6	1034,5	2,31576
Серебро . Ag.	107,93	215,86	323,79	431,72	539,65	2,03314
Сурьма . Sb.	120,2	240,4	360,6	480,8	601,0	2,07918
Сѣра . . . S.	32,06	64,12	96,18	128,24	160,3	1,50596
Углеродъ . C.	12	24	36	48	60	1,07918
Фосфоръ . P.	31	62	93	124	155	1,49136
Фторъ . . . F.	19	38	57	76	95	1,27875
Хлоръ . . . Cl.	35,45	70,9	106,35	141,8	177,25	1,54962
Хромъ . . . Cr.	52,1	104,2	156,3	208,4	260,5	1,71684
Цинкъ . . . Zn.	65,4	130,8	196,2	261,6	327	1,81558

Удельные веса и содержание водных растворов аммиака при 15°  
по Lunge и Wiernik.

Удельный вес при 15°	Проценты NH <sub>3</sub>	Литръ содержитъ NH <sub>3</sub> гр.	Удельный вес при 15°	Проценты NH <sub>3</sub>	1 Литръ содержитъ NH <sub>3</sub> гр.
1,000	0,00	0,0	0,940	15,63	146,9
0,998	0,45	4,5	0,938	16,22	152,1
0,996	0,91	9,1	0,936	16,82	157,4
0,994	1,37	13,6	0,934	17,42	162,7
0,992	1,84	18,2	0,932	18,03	168,1
0,990	2,31	22,9	0,930	18,64	173,4
0,988	2,80	27,7	0,928	19,25	178,6
0,986	3,30	32,5	0,926	19,87	184,2
0,984	3,80	37,4	0,924	20,49	189,3
0,982	4,30	42,2	0,922	21,12	194,7
0,980	4,80	47,0	0,920	21,75	200,1
0,978	5,30	51,8	0,918	22,39	205,6
0,976	5,80	56,6	0,916	23,03	210,9
0,974	6,30	61,4	0,914	23,68	216,3
0,972	6,80	66,1	0,912	24,33	221,9
0,970	7,31	70,9	0,910	24,99	227,4
0,968	7,82	75,7	0,908	25,65	232,9
0,966	8,33	80,5	0,906	26,31	238,3
0,964	8,84	85,2	0,904	26,98	243,9
0,962	9,35	89,9	0,902	27,65	249,4
0,960	9,91	95,1	0,900	28,33	255,0
0,958	10,47	100,3	0,898	29,01	260,5
0,956	11,03	105,4	0,896	29,69	266,0
0,954	11,60	110,7	0,894	30,37	271,5
0,952	12,17	115,9	0,892	31,05	277,0
0,950	12,74	121,0	0,890	31,75	282,6
0,948	13,31	126,2	0,888	32,50	288,6
0,946	13,88	131,3	0,886	33,25	294,6
0,944	14,46	136,5	0,884	34,10	301,4
0,942	15,04	141,7	0,882	34,95	308,3

**Удѣльные вѣса и содержание растворовъ азотной кислоты.**

(по отношению къ водѣ въ 4°).

Удѣл. вѣсь при 15° 4°	100 вѣсовыхъ частей содер- жать килогр.		1 литръ содержитъ килогр.		Удѣл. вѣсь при 15° 4°	100 вѣсовыхъ частей содер- жать килогр.		1 литръ содержитъ въ килогр.	
	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub>		N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	HNO <sub>3</sub>
1,030	4,71	5,50	0,049	0,057	1,270	36,75	42,87	0,467	0,544
1,040	6,22	7,26	0,064	0,075	1,280	38,07	44,41	0,487	0,568
1,050	7,71	8,99	0,081	0,094	1,290	39,39	45,95	0,508	0,593
1,060	9,15	10,68	0,097	0,113	1,300	40,71	47,49	0,529	0,617
1,070	10,57	12,33	0,113	0,132	1,310	42,06	49,07	0,551	0,643
1,080	11,96	13,95	0,129	0,151	1,320	43,47	50,71	0,578	0,669
1,090	13,31	15,53	0,145	0,169	1,330	44,89	52,37	0,597	0,697
1,100	14,67	17,11	0,161	0,188	1,340	46,35	54,07	0,621	0,725
1,110	16,00	18,67	0,177	0,207	1,350	47,82	55,79	0,645	0,753
1,120	17,34	20,23	0,195	0,227	1,360	49,35	57,57	0,671	0,783
1,130	18,66	21,77	0,211	0,246	1,370	50,91	59,39	0,698	0,814
1,140	19,98	23,31	0,228	0,266	1,380	52,52	61,27	0,725	0,846
1,150	21,29	24,84	0,245	0,286	1,390	54,20	63,23	0,753	0,879
1,160	22,60	26,36	0,262	0,306	1,400	55,97	65,30	0,787	0,914
1,170	23,90	27,88	0,279	0,326	1,410	57,86	67,50	0,813	0,952
1,180	25,18	29,38	0,297	0,347	1,420	59,83	69,80	0,849	0,991
1,190	26,47	30,88	0,315	0,367	1,430	61,86	72,17	0,885	1,032
1,200	27,74	32,36	0,333	0,388	1,440	64,01	74,08	0,921	1,075
1,210	28,99	33,82	0,351	0,409	1,450	66,24	77,28	0,961	1,121
1,220	30,24	35,28	0,369	0,430	1,460	68,56	79,98	1,001	1,168
1,230	31,53	36,78	0,387	0,452	1,470	71,06	82,90	1,045	1,219
1,240	32,82	38,29	0,407	0,475	1,480	73,76	86,05	1,092	1,274
1,250	34,13	39,82	0,427	0,498	1,490	76,80	89,60	1,144	1,335
1,260	35,44	41,34	0,447	0,521	1,500	80,65	94,09	1,210	1,411

Удельные веса соляной кислоты различной концентрации  
по Lunge и Marchlewski.

Удельный весъ при 15° 4°	100 весовыхъ частей химически чистой кисло- ты содержатъ процентовъ HCl.	1 литръ содержитъ килогр. HCl.
1,040	8,16	0,085
1,045	9,16	0,096
1,050	10,17	0,107
1,055	11,18	0,118
1,060	12,19	0,129
1,065	13,19	0,141
1,070	14,17	0,152
1,075	15,13	0,163
1,080	16,15	0,174
1,085	17,13	0,186
1,090	18,11	0,197
1,095	19,06	0,209
1,100	20,01	0,220
1,105	20,97	0,232
1,110	21,92	0,243
1,115	22,86	0,255
1,120	23,82	0,267
1,125	24,78	0,278
1,130	25,75	0,291
1,135	26,70	0,303
1,140	27,66	0,315
1,145	28,61	0,328
1,150	29,57	0,340
1,155	30,55	0,353
1,160	31,52	0,366
1,165	32,49	0,379
1,170	33,46	0,392
1,175	34,42	0,404
1,180	35,39	0,418
1,185	36,31	0,430
1,190	37,23	0,443
1,195	38,16	0,456
1,200	39,11	0,469

## АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.

Адскій камень . . . . .	57.	Бѣлильная известь. . . . .	9.
Азины . . . . .	74.	Булка, воронка . . . . .	31.
Азотистокаліевая соль. . . . .	7.	Витерить . . . . .	10.
Азотная кислота . . . . .	82.	Воронка Булка . . . . .	31.
Азотнокалевая соль . . . . .	5.	Воронка съ горячен водою . . . . .	6.
Азотнокислое серебро. . . . .	57.	Гидразинъ, сѣрнокислый 69, 73, 75.	
Азотнокислый калий . . . . .	7.	Гмелина соль. . . . .	33.
Азотнокислый свинець . . . . .	8.	Граммъ, гр. . . . .	5.
Азотносвинцовая соль. . . . .	8.	Гуанидинъ, роданистый. . . . .	70.
Азотносеребряная соль . . . . .	57.	Двуокись свинца . . . . .	8.
Алюминій . . . . .	76, 78.	Дитионовобариевая соль . . . . .	13.
Амидогуанидинъ. . . . .	72.	Діазометанъ - дисульфоновокалиевая соль . . . . .	75.
Амнометанъ-дисульфоновокалиевая соль . . . . .	74.	Дрекселя стклянка. . . . .	20.
Амміакъ. . . . .	81.	Желѣзистосинеродистый калий. . . . .	32.
Ангидридъ сѣрнистой кислоты . . . . .	20.	Желѣзносинеродистый калий . . . . .	33.
Ангидридъ хромовой кислоты . . . . .	17.	Желѣзо. . . . .	16, 30.
Атомные вѣса . . . . .	80.	Илфузорная земля. . . . .	62.
Бертоллетова соль . . . . .	23.	Іодистоводородная кислота . . . . .	26.
Бромистоводородная кислота . . . . .	31.	Іодистый калий . . . . .	29.
Бромъ . . . . .	31, 34.	Іодъ . . . . .	27, 28, 30.

Камерные кристаллы . . . . .	35.	Платинохлористоводородная кислота . . . . .	58.
Камфора . . . . .	43.	Приборы для получения:	
Кварцъ . . . . .	62.	— бромистаго водорода . . . . .	31.
Кремнивая кислота . . . . .	62.	— іодистаго водорода . . . . .	29.
Кремнефтористоводородная кислота . . . . .	63.	кремнефтористоводородной кислоты . . . . .	63.
Кремнефтористоводородныи калии . . . . .	62.	— нитрозиль-сѣрной кислоты . . . . .	35.
Кремниа . . . . .	64.	— пятихлористаго фосфора . . . . .	50.
Кристаллизация, прерванная . . . . .	23.	— сѣрнистаго газа . . . . .	21.
Кристаллическій силицій . . . . .	64.	— треххлористаго фосфора . . . . .	45.
Кубические сантиметры . . . . .	5.	— треххлористой сурьмы . . . . .	41.
Марганецъ . . . . .	79.	хлористаго алюминія . . . . .	60.
Металлы, не содержаще углерода . . . . .	76.	хлористаго водорода . . . . .	72.
Метамышьяковая кислота . . . . .	37.	— хлористаго нитрозила . . . . .	39.
Мора, соль . . . . .	15.	— хлористаго сульфурила . . . . .	44.
Мышьяковая кислота . . . . .	36.	— хлорноватокалиевой соли . . . . .	25.
Мѣдный купоросъ . . . . .	22.	— хлорокиси фосфора . . . . .	52.
Мѣдь . . . . .	20.	Пятихлористая сурьма . . . . .	42.
Никкель . . . . .	27.	Пятихлористый фосфоръ . . . . .	49.
Нитрогуанидинъ . . . . .	70.	Роданистый гуанидинъ . . . . .	70.
Нитрозиль-сѣрная кислота . . . . .	35.	Селитра . . . . .	5.
Нитропруссидъ-натрій . . . . .	32.	Семикарбазидъ . . . . .	73.
Охладительная сѣсь . . . . .	21.	Серебро . . . . .	54.
Пелиго, соль . . . . .	14.	Серебряные остатки . . . . .	55.
Перекись свинца . . . . .	8.	Силицій . . . . .	64.
Пиролозитъ . . . . .	31.	Синъ-кали, красное . . . . .	33.
Пиромышьяковая кислота . . . . .	37.		
Пиросѣрная кислота . . . . .	35.		
Плавиковый шпатель . . . . .	62.		

Соляная кислота . . . . .	83.	Хлористый алюминій . . . . .	59.
Сульфосурмяноватрїевая соль . .	19.	Хлористый барій . . . . .	10.
Сурикъ . . . . .	10.	Хлористый кали . . . . .	5.
Сурмяное масло . . . . .	39.	Хлористый натрій . . . . .	38.
Сѣрнистая сурьма . . . . .	19, 40.	Хлористый витрозиль . . . . .	38.
Сѣрнистый газъ . . . . .	20.	Хлористый сульфуриль . . . . .	43.
Сѣрнокислая закись желѣза . . . .	17.	Хлорноватокалиевая соль . . . .	23.
Сѣрнокислая закись марганца . . .	51.	Хлорнокалиевая соль . . . . .	26.
Сѣрнокислая соль аммонія и закиси желѣза . . . . .	15.	Хлорокись фосфора . . . . .	47.
Сѣрнокислая соль аммонія и окиси желѣза . . . . .	16.	Хлороплатиновая кислота . . . .	58.
Сѣрнокислый гидразинъ . . 69, 73,	75.	Хлорохромовокалиевая соль . . .	14.
Сѣрномѣдная соль . . . . .	22.	Хлоръ, получение . . . . .	24, 43, 46.
Таблицы . . . . .	80—83.	Хромовый ангидридъ . . . . .	17.
Трехсѣрнистая сурьма . . . . .	40.	Царская водка . . . . .	58.
Треххлористая сурьма . . . . .	39.	Цианистый кали . . . . .	75.
Треххлористый фосфоръ . . . . .	44.	Четырехфтористый кремній . . . .	62.
Фосфористая кислота . . . . .	51.	Шлиппе, соль . . . . .	19.
Хлористоводородный гидроксилла- минъ . . . . .	65.	Щавелевокислая закись мар- ганца . . . . .	53.
		Бѣдая известь . . . . .	19, 24.

# ОГЛАВЛЕНИЕ.

	стр.
Введение . . . . .	1
1. Азотнокаліевая соль . . . . .	3
2. Азотистокаліевая соль . . . . .	7
3. Азотносвинцовая соль . . . . .	8
4. Перекись свинца . . . . .	8
5. Хлористый барій . . . . .	10
6. Дитионовобаріевая соль . . . . .	13
7. Хлорохромовакаліевая соль . . . . .	14
8. Сѣрнокислая соль аммонія и закиси желѣза . . .	15
9. Сѣрнокислая соль аммонія и окиси желѣза . . .	16
10. Хромовый ангидрид . . . . .	17
11. Сульфосурьянонатріевая соль . . . . .	19
12. Сѣрнистый газъ . . . . .	21
13. Мѣдный купоросъ . . . . .	22
14. Хлорноватокаліевая соль . . . . .	23
15. Иодистоводородная кислота . . . . .	26
16. Иодистый калий . . . . .	29
17. Бромистоводородная кислота . . . . .	31
18. Нитропруссидъ-натрій . . . . .	32
19. Желѣзносинеродистый калий . . . . .	33
20. Нитрозиль-сѣрная кислота . . . . .	35
21. Мышьяковая кислота . . . . .	36
22. Хлористый нитрозиль . . . . .	38
23. Треххлористая сурьма . . . . .	39
24. Пятихлористая сурьма . . . . .	42
25. Хлористый сульфуриль . . . . .	43
26. Треххлористый фосфоръ . . . . .	44
27. Хлорокись фосфора . . . . .	47
28. Пятихлористый фосфоръ . . . . .	49
29. Фосфористая кислота . . . . .	51
30. Сѣрнокислая закись марганца . . . . .	51
31. Щавелевокислая закись марганца . . . . .	53



32. Чистое серебро . . . . .	54
33. Азотносеребряная соль. . . . .	57
34. Хлороплатиновая кислота . . . . .	58
35. Хлористый алюминій . . . . .	59
36. Кремнефтористоводородный калии . . . . .	62
37. Кристаллическій силицій . . . . .	64
38. Хлористоводородный гидроксидаминъ . . . . .	65
39. Сѣрнокислый гидразинъ . . . . .	69
А. Изъ роданистаго гуанидина . . . . .	70
В. Изъ аминметанъ-дисульфоновой кислоты. . . . .	71
40. Металлы, не содержащіе углерода . . . . .	76
А. Никкель . . . . .	78
В. Марганецъ . . . . .	79

### Т а б л и ц ы.

Атомные вѣса и ихъ логариѳмы . . . . .	80
Растворы амміака. . . . .	81
Растворы азотной кислоты . . . . .	82
Растворы хлористаго водорода . . . . .	83
Алфавитный указатель . . . . .	85